

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-160246

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl. G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

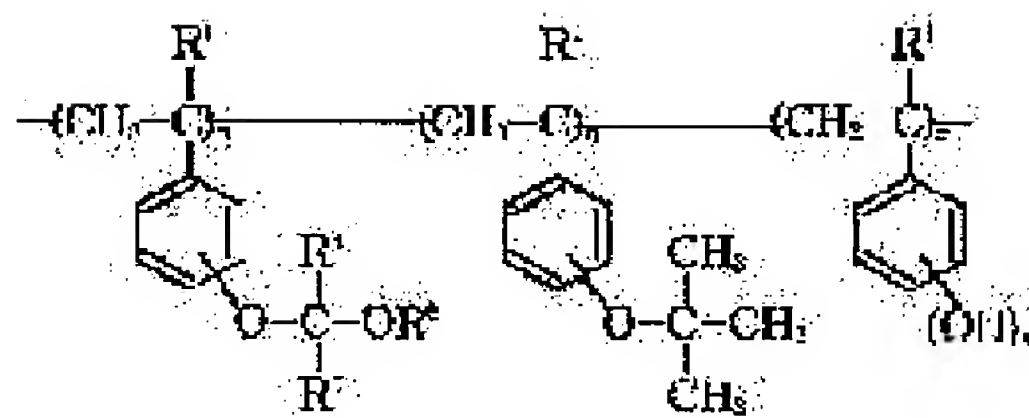
(21)Application number : 07-337899 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1995 (72)Inventor : WATANABE OSAMU
HATAKEYAMA JUN
NAGURA SHIGEHIO
ISHIHARA TOSHINOBU

(54) CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemically amplified positive resist material having high sensitivity and high resolution by incorporating an org. solvent, a specified high molecular compd., an acid generating agent and a dissolution controlling agent.



SOLUTION: This resist material contains an org. solvent, a high molecular weight compd. having repeating units represented by the formula and a wt. average mol.wt. of 3,000-300,000, an acid generating agent and a dissolution controlling agent which is a compd. having a wt. average mol.wt. of 100-1,000 and acid-unstable groups substd. for the hydrogen

atoms of phenolic hydroxyl groups at 10-100% rate on average. In the formula, R1 is H or methyl, each of R4 and R5 is H or 1-6C straight chain or branched alkyl, R6 is 1-10C straight chain, branched or cyclic alkyl, (p), (q) and (r) are positive numbers satisfying $0.02 \leq p/(p+q+r) \leq 0.5$, $0.01 \leq q/(p+q+r) \leq 0.3$ and $0 < (p+q)/(p+q+r) \leq 0.8$ and (a) is a positive number of 1-3.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

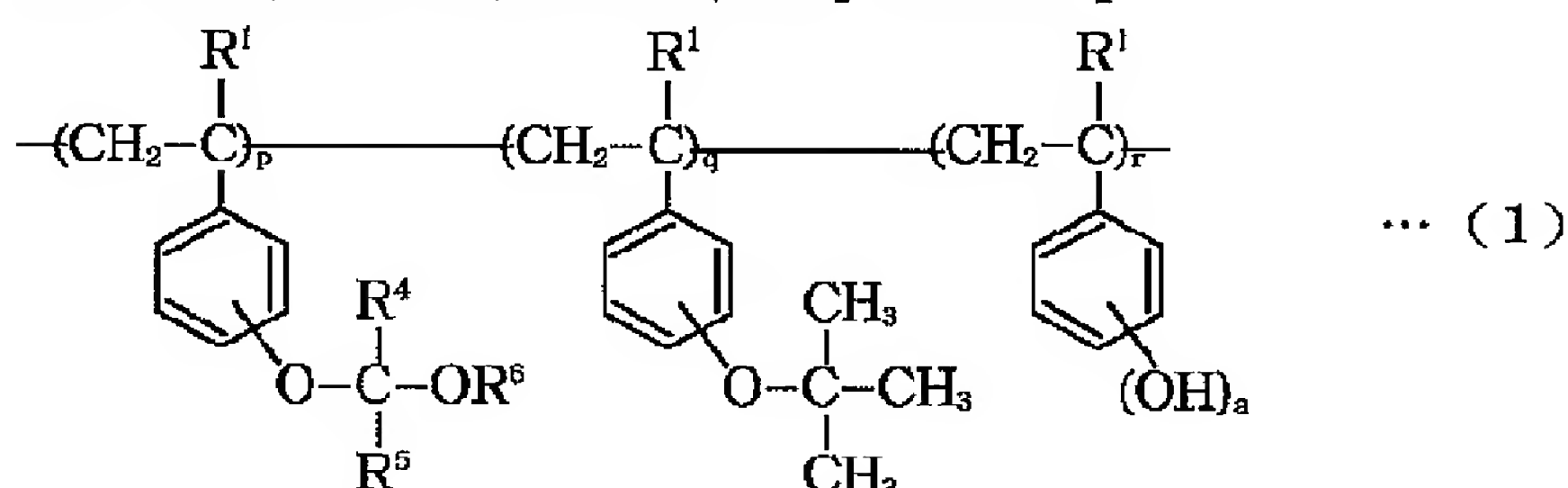
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A high molecular compound whose weight average molecular weight it

has a repeating unit shown with a following general formula (1) as organic solvent (B) base resin, and is 3,000–300,000 [Formula 1]



(However, R^1 in a formula is a hydrogen atom or a methyl group, R^4 and R^5 are the straight chain shape or the branched state alkyl groups of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–6 independently, respectively, and R^6 is the straight chain shape of the carbon numbers 1–10, and a branched state or annular alkyl group.) p , q , and r are positive numbers and are a number with which it is satisfied of $0.02 \leq p/(p+q+r) \leq 0.5$, $0.01 \leq q/(p+q+r) \leq 0.3$, and $0 < (p+q)/(p+q+r) \leq 0.8$. a is a positive number of 1–3.

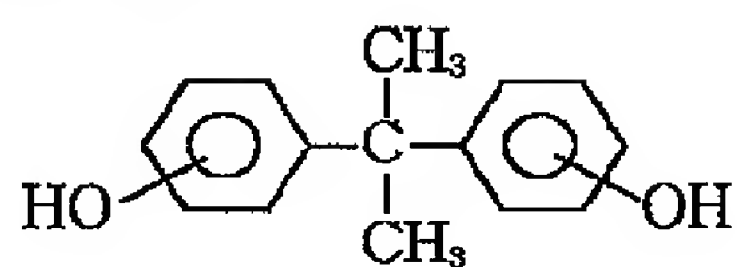
(C) Weight average molecular weight as an acid generator (D) dissolution controlling agent by 100–1,000. And a chemically amplified positive resist material which contains a compound which replaced a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups by intramolecular at a rate of an average of 10 to 100% as a whole by an acid labile group, and is characterized by things.

[Claim 2](A) Weight average molecular weight as organic solvent (B) base resin as a high molecular compound (C) acid generator (D) dissolution controlling agent according to claim 1 by 100–1,000. and a compound (E) which replaced a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups by intramolecular at a rate of an average of 10 to 100% as a whole by an acid labile group — weight average molecular weight exceeding 1,000 as another dissolution controlling agent, and or less by 3,000. And a chemically amplified positive resist material which contains a compound which exceeded an average of 0% as a whole by an acid labile group, and carried out partial substitution of the hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has a phenolic hydroxyl group in intramolecular at a rate of 60% or less, and is characterized by things.

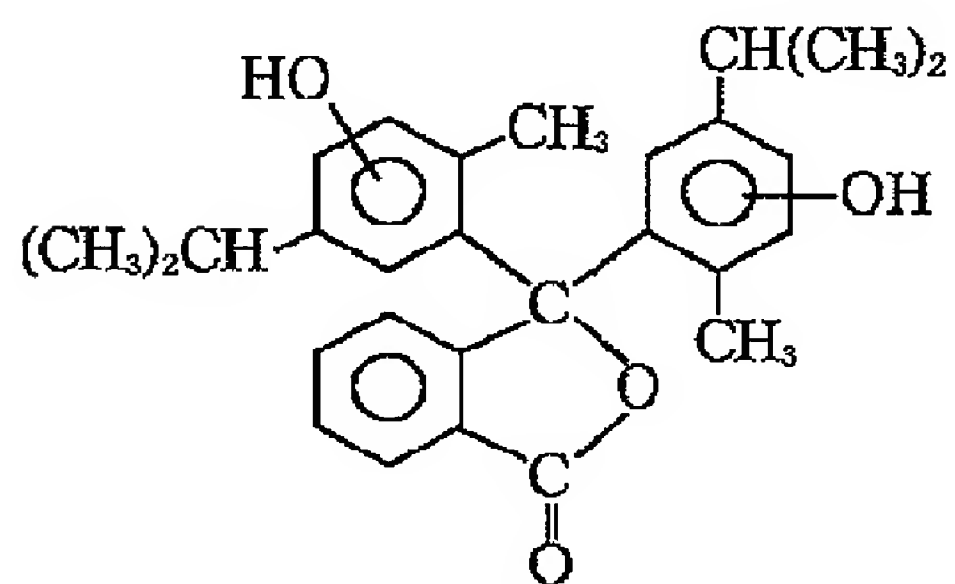
[Claim 3](D) The chemically amplified positive resist material according to claim 1 or 2 which replaces a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of one sort or two sorts or more of compounds chosen from a compound in which a dissolution controlling agent of an ingredient has a phenolic hydroxyl group shown by following

formula (2) – (12) by an acid labile group.

[Formula 2]

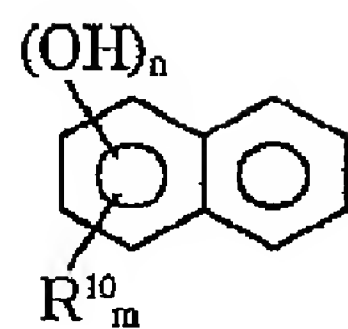


... (2)

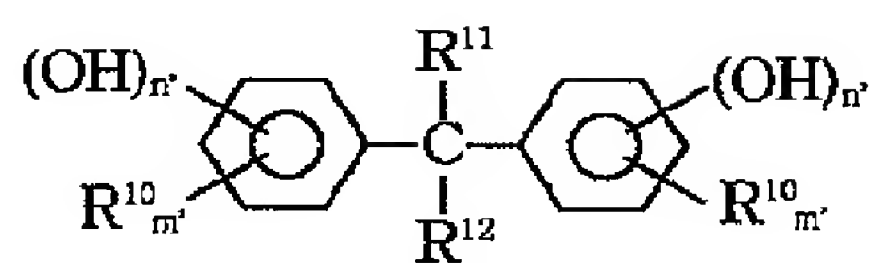


... (3)

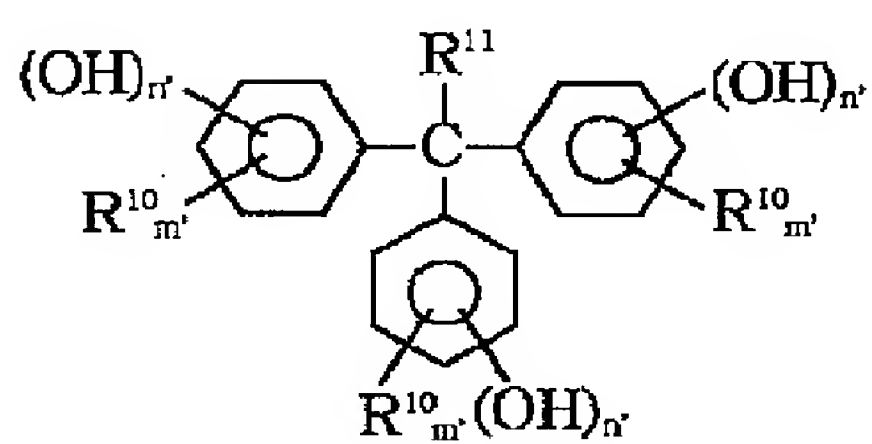
[Formula 3]



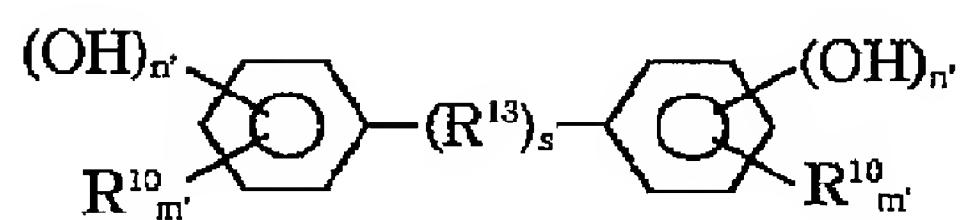
... (4)



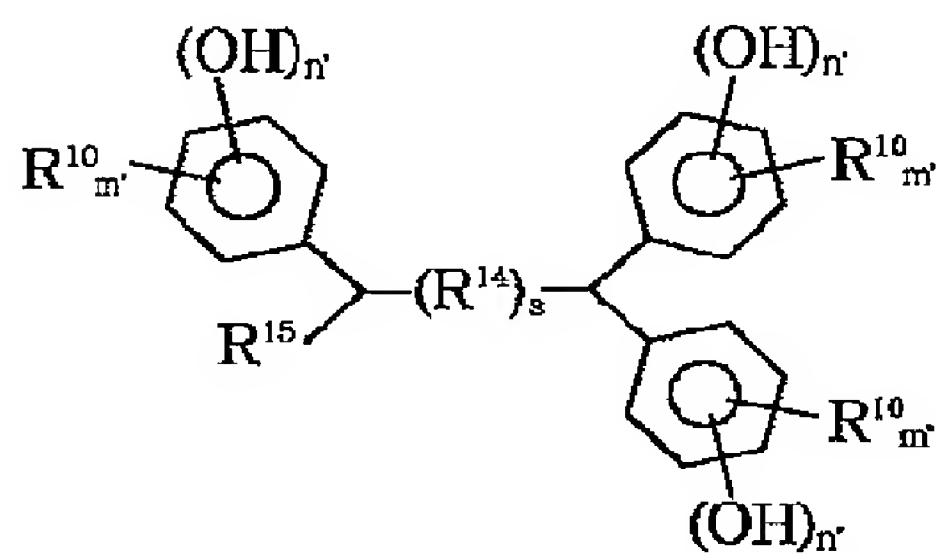
... (5)



... (6)

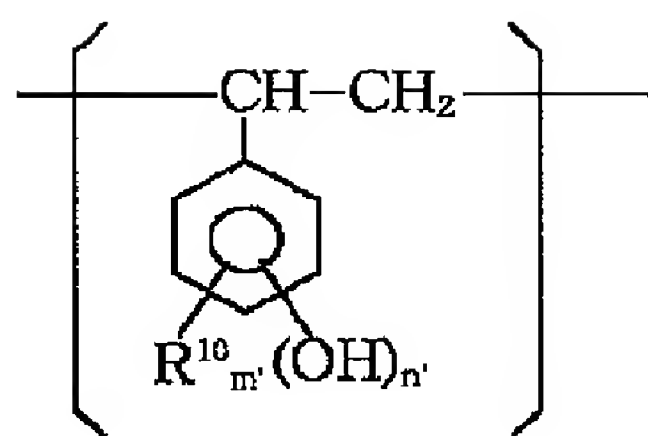


... (7)

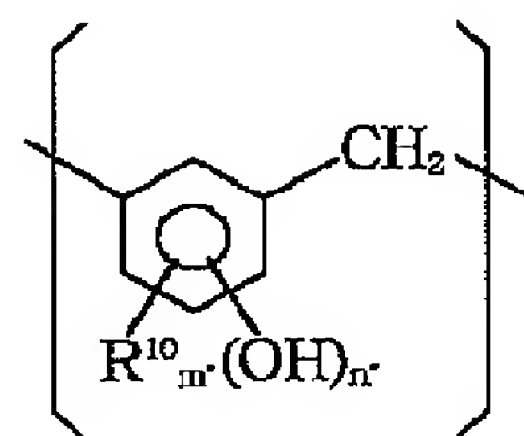


... (8)

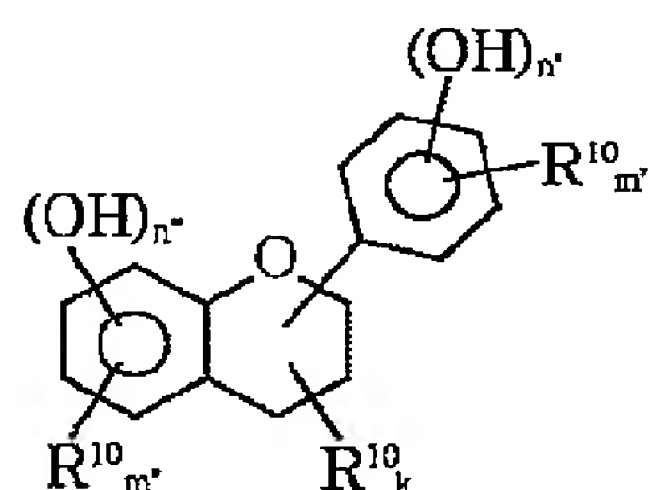
[Formula 4]



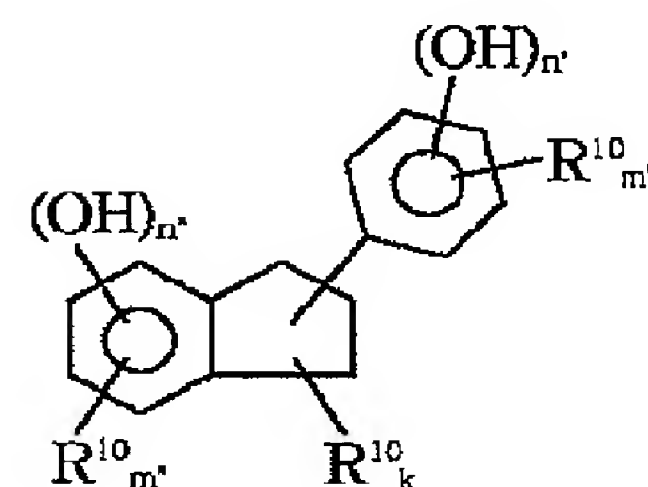
... (9)



... (10)



... (11)



... (12)

(However, R^{10} in a formula and R^{11} are the straight chain shape, the branched state alkyl groups, or alkenyl groups of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-8, respectively, and) R^{12} The straight chain shape, the branched state alkyl group, or alkenyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-8, Are $-(R^{16})_s-COOH$ and Or R^{13} , R^{14} , respectively The alkylene group of the carbon numbers 1-10, an allylene group, A carbonyl group, a sulfonyl group, an oxygen atom or a sulfur atom, and R^{15} are the alkyl group, the alkenyl groups, the hydrogen atoms, the phenyl groups replaced with the hydroxyl group, respectively, or naphthyl groups of the carbon numbers 1-8, and R^{16} is the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10. k is an integer of 0-3 and s is 0 or 1. $m - n - m - ' - n - ' - m - ' - ' - n - ' - ' -$ respectively $m+n=8$ and $m - '+n'=5$, m' — it is a number

which satisfies ' n ' = 4 and has at least one hydroxyl group in each phenyl skeleton.

[Claim 4]The chemically amplified positive resist material according to claim 1, 2, or 3 blending a basic compound as a (F) additive agent.

[Claim 5](B) A chemically amplified positive resist material of claim 1 thru/or 4 which is monodisperse polymer in which base resin of an ingredient has the molecular weight distribution of 1.0–1.5 given in any 1 paragraph.

[Claim 6](C) A chemically amplified positive resist material of claim 1 thru/or 5 whose acid generator of an ingredient is onium salt given in any 1 paragraph.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In this invention, it has high sensitivity to high energy beams, such as a far ultraviolet ray, an electron beam, and X-rays, and negatives are developed by an alkaline aqueous solution.

Therefore, it is related with the chemically amplified positive resist material suitable for ultra-fine processing technology which can carry out pattern formation.

[0002]

[Description of the Prior Art]The chemically amplified resist material which consists of the copolymer and strong acid of poly (4-tert-butoxycarbonyloxy styrene) and polyhydroxy styrene in recent years (JP,2-209977,A), The chemically amplified resist material (JP,5-249682,A) which consists of the copolymer and weak acid of poly (p-1-methoxy-1-methylethoxy styrene) and poly (p-hydroxystyrene) is known.

[0003].To JP,6-194842,A, as base resin used for an electron beam resist material, with poly (p-ethoxyethoxystyrene p-hydroxystyrene p-tert-butoxystyrene) and an electron beam. The resist material which consists of an acid generator which generates acid, and a solvent is indicated.

[0004]However, the above-mentioned resist material is the two-component system of base resin and an acid generator.

Since neither contained a dissolution controlling agent, sufficient contrast was not acquired but there were problems, like resolution is also insufficient as the result and it is.

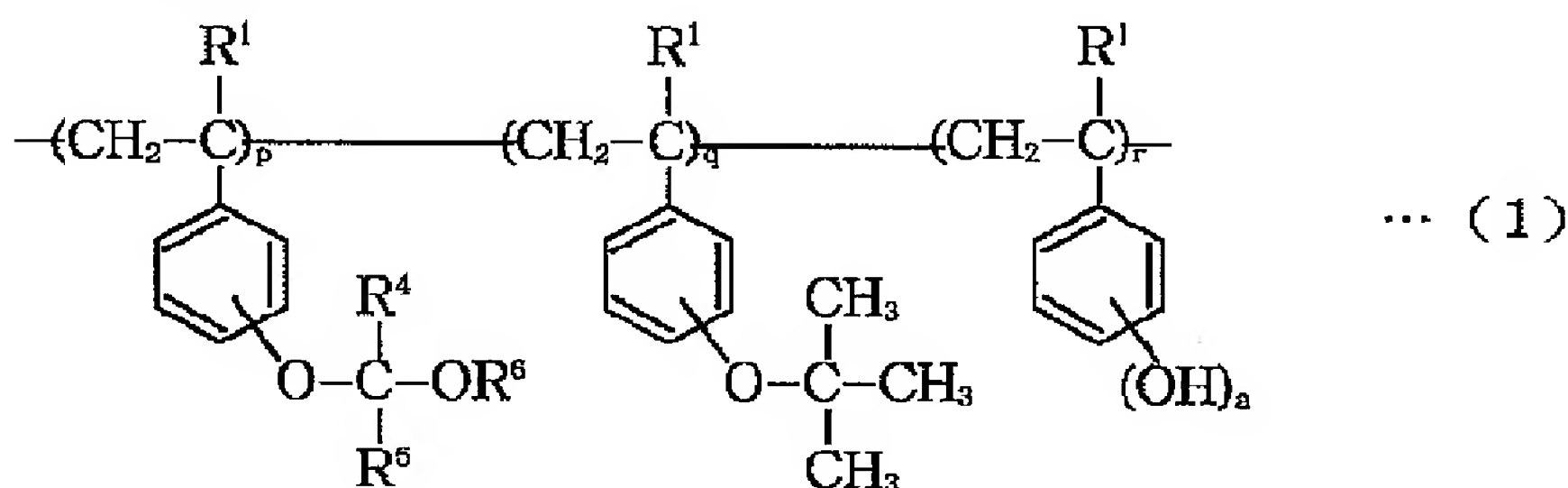
[0005]Therefore, an object of this invention is to provide the chemically amplified positive resist material which has high resolution by high sensitivity.

[0006]

[The means for solving a technical problem and an embodiment of the invention] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, as a result of repeating examination wholeheartedly, an organic solvent, Have a repeating unit shown with a following general formula (1), and, in weight average molecular weight, the high molecular compound of 3,000–300,000, an acid generator, and weight average molecular weight by 100–1,000. The chemically amplified positive resist material containing the dissolution controlling agent which is the compound which replaced the hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group at a rate of an average of 10% – 100% as a whole by the acid labile group, The chemically amplified positive resist material which blends especially a basic compound further, It found out that raise the dissolution contrast of a resist film, and especially the dissolution rate after exposure increases, excelled in high resolution, an exposure margin degree, and process adaptability, and it was advantageous to precise micro processing with high practicality, and dramatically effective as a resist material for very large scale integration.

[0007]

[Formula 5]



(However, R^1 in a formula is a hydrogen atom or a methyl group, R^4 and R^5 are the straight chain shape or the branched state alkyl groups of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–6 independently, respectively, and R^6 is the straight chain shape of the carbon numbers 1–10, and a branched state or annular alkyl group.) p , q , and r are positive numbers and are a number with which it is satisfied of $0.02 \leq p/(p+q+r) \leq 0.5$, $0.01 \leq q/(p+q+r) \leq 0.3$, and $0 < (p+q)/(p+q+r) \leq 0.8$. a is a positive number of 1–3.

[0008]Here, the high molecular compound of the above-mentioned general formula (1) is replaced by two kinds of acid labile groups of alkoxyalkyl groups [hydrogen atoms / some / of a phenolic hydroxyl group], such as an ethoxyethyl group, an ethoxypropyl

group, and a butoxyethyl group, and a tert-butyl group. When it blends with a resist material by using such a high molecular compound as base resin, the resist material, It can pull out compensating the fault which produces the strong point as a resist material which each acid labile group called the desorption ease by an alkoxyalkyl group, etc. and the alkali dissolution inhibition nature by a tert-butyl group has, respectively when each acid labile group is introduced independently mutually.

[0009]Namely, in an alkoxyalkyl group independent case, since an elimination reaction advances with weak acid, are hard to become T-top shape, but. Since a fault that pattern shape becomes thin remarkably with time progress from exposure to heat-treatment to acid since it is sensitive, and the lysis inhibition effect over alkali are low, A high substitutional rate object must be used for acquiring dissolution contrast, and it has the fault that heat resistance is missing.

[0010]On the other hand, when a phenolic hydroxyl group of the above-mentioned high molecular compound is protected only by a tert-butyl group and it is blended with a resist material, alkali dissolution inhibition nature is good, and dissolution contrast is acquired with a low substitutional rate, or have the strong point in which heat resistance is good, but. In order to make it **** and to make it alkali solubility, when it is necessary to make strong acid, such as trifluoromethanesulfonic acid, exist and such acid is used, it has the fault of being easy to become T-top shape.

[0011]A resist material using a high molecular compound which protected a phenolic hydroxyl group against such a high molecular compound by two kinds of acid labile groups from which character differs as mentioned above is compensated with a mutual fault, without losing the strong point of each acid labile group.

[0012]When the above-mentioned dissolution controlling agent is blended with such a resist material, dissolution contrast of a resist film is raised and especially a dissolution rate after exposure increases. That is, if the above-mentioned dissolution controlling agent is added, definition and rectangle nature will be improved by dissolving well with base resin of the above-mentioned general formula (1) in a resist material, and an acid generator, carrying out densification of the increase of the dispersibility of an acid generator, and the matrix, and equalizing and controlling movement of acid by which it is generated after exposure. In a pattern NINGU process of exposure, heating, and development, in an unexposed part. It is controlled by dissolution rate of alkalis soluble resin (base resin) which is a matrix, and in an exposure part. When it is urged to a dissolution rate to an alkaline aqueous solution since an acid labile group of alkalis soluble resin which is a matrix is decomposed, and osmosis into a film of an alkaline aqueous solution becomes large and the

above-mentioned dissolution controlling agent dissolves quickly, In order to emit in block alkalis soluble resin which has not fully dissolved yet to an alkaline aqueous solution, alkali dissolution on appearance increases quickly.

[0013]When the above-mentioned dissolution controlling agent and a dissolution controlling agent of the amount of polymers are especially used together, improvement in definition after pattern formation and rectangle nature is achieved by base resin's elaborating, and also raising dissolution contrast or controlling movement of acid by which it is generated after exposure.

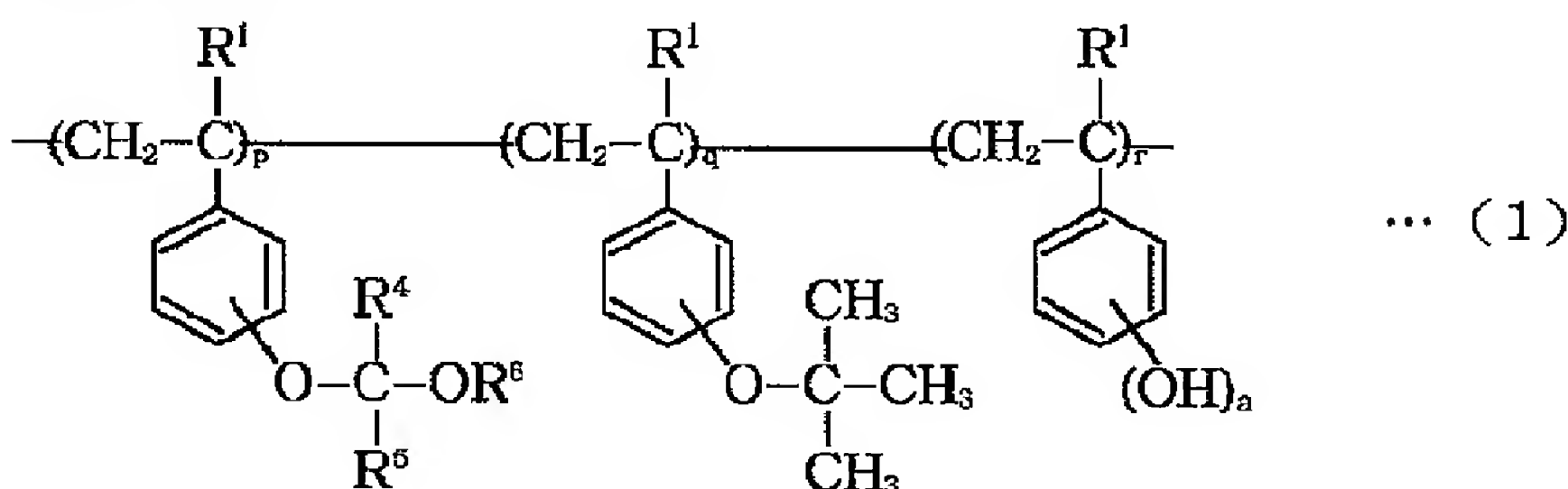
[0014]A chemically amplified positive resist material which used a high molecular compound of the above-mentioned general formula (1) as base resin, and blended the above-mentioned dissolution controlling agent from these things, There are very few problems which become T-top shape easily and on which pattern shape becomes thin that heat resistance is missing than the conventional thing, It is possible to have high sensitivity and high resolution nature as a result, and to perform size control of a pattern and shape control of a pattern arbitrarily with a presentation, the knowledge of becoming the chemically amplified positive resist material excellent also in process adaptability is carried out, and it comes to make this invention.

[0015]Therefore, this invention has a repeating unit shown with a following general formula (1) as (A) organic solvent (B) base resin, Weight average molecular weight as a high molecular compound (C) acid generator (D) dissolution controlling agent whose weight average molecular weight is 3,000–300,000 by 100–1,000. And a chemically amplified positive resist material which contains a compound which replaced a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups by intramolecular at a rate of an average of 10 to 100% as a whole by an acid labile group, and is characterized by things, (A) It has a repeating unit shown with a following general formula (1) as organic solvent (B) base resin, Weight average molecular weight as a high molecular compound (C) acid generator (D) dissolution controlling agent whose weight average molecular weight is 3,000–300,000 by 100–1,000. and a compound (E) which replaced a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups by intramolecular at a rate of an average of 10 to 100% as a whole by an acid labile group — weight average molecular weight exceeding 1,000 as another dissolution controlling agent, and or less by 3,000. And a chemically amplified positive resist material which contains a compound which exceeded an average of 0% as a whole by an acid labile group, and carried out partial substitution of the hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups in

intramolecular at a rate of 60% or less, and is characterized by things, And a chemically amplified positive resist material blending a basic compound with the above-mentioned chemically amplified positive resist material as a (F) additive agent further is provided.

[0016]

[Formula 6]



(However, R¹ in a formula is a hydrogen atom or a methyl group, R⁴ and R⁵ are the straight chain shape or the branched state alkyl groups of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 independently, respectively, and R⁶ is the straight chain shape of the carbon numbers 1-10, and a branched state or annular alkyl group.) p, q, and r are positive numbers and are a number with which it is satisfied of 0.02 ≤ p/(p+q+r) ≤ 0.5, 0.01 ≤ q/(p+q+r) ≤ 0.3, and 0 < (p+q)/(p+q+r) ≤ 0.8. a is a positive number of 1-3.

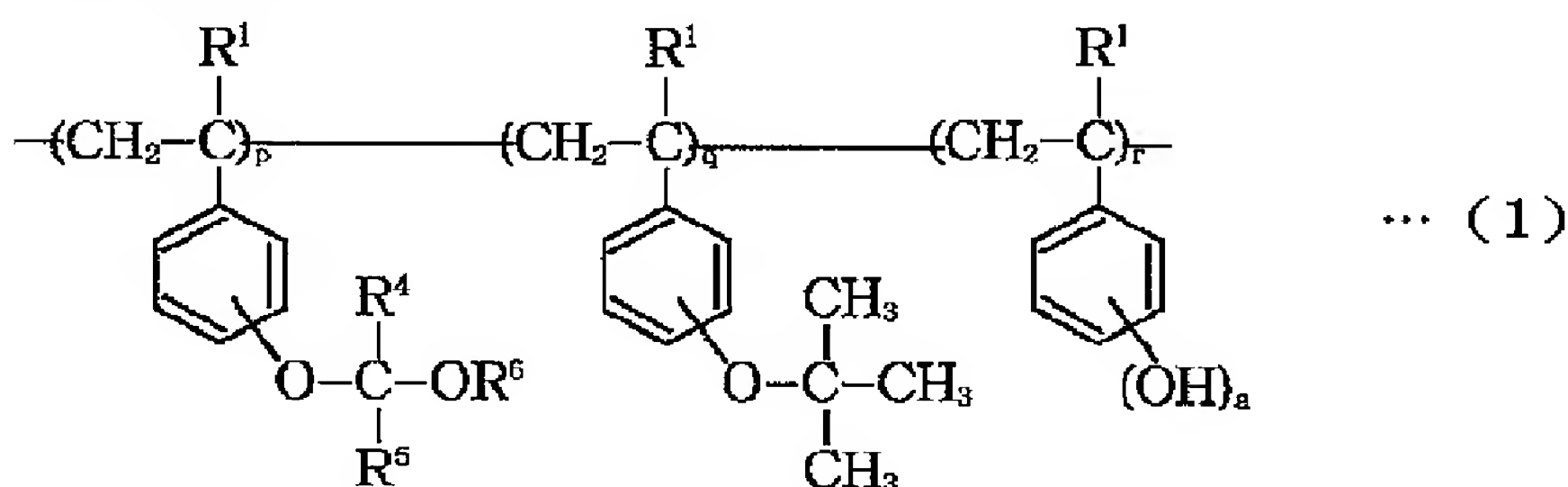
[0017] Hereafter, (D) dissolution controlling agent is blended per this invention and also into the resist material in which the chemically amplified positive resist material of this invention will use the (A) organic solvent, (B) base resin, and the (C) acid generator as the main ingredients if it explains in detail.

[0018] Here, any may be sufficient as long as it is an organic solvent which can dissolve the acid generator of (B) - (D) ingredient, base resin, a dissolution controlling agent, etc. as a (A) organic solvent. As such an organic solvent, for example Ketone, such as cyclohexanone and methyl-2-n-amyl ketone. 3-methoxybutanol, 3-methyl-3-methoxybutanol, 1-methoxy-2-propanol, Alcohols, such as 1-ethoxy-2-propanol, propylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol wood ether, Ether, such as diethylene glycol dimethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, ethyl lactate, Although ester species, such as ethyl pyruvate, butyl acetate, methyl-3-methoxy propionate, and ethyl-3-ethoxy propionate, etc. are mentioned, and these one kind can be used for independent or two kinds or more, mixing, it is not limited to these. In this invention, diethylene glycol dimethyl ether and

1-ethoxy-2-propanol in which the solubility of the acid generator in resist components is most excellent also in these organic solvents are used preferably. [0019]400–800 copies are preferred for especially the amount of organic solvent used 200–1,000 copies to 100 copies (a weight section and the following — the same) of base resin. If less than 200 copies, compatibility will fall, a case of being inferior to membrane formation nature arises, when it exceeded 1,000 copies and a resist film is formed, it becomes a thin film, and a case where use cannot be presented arises. [0020](B) base resin of this invention is a copolymer which has each unit shown with a following general formula (1).

[0021]

[Formula 7]



[0022]In the above-mentioned formula (1), R^1 is a hydrogen atom or a methyl group. R^4 and R^5 are the straight chain shape or the branched state alkyl groups of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–6 independently, respectively, and R^6 is the straight chain shape of the carbon numbers 1–10, and a branched state or annular alkyl group. [0023]As straight chain shape and a branched state alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an iso-butyl group, a tert-butyl group, etc. can be illustrated, and a cyclohexyl group etc. can be illustrated as an annular alkyl group.

[0024]Here as an acid labile group expressed with a following general formula (13) among the above-mentioned formula (1) specifically, For example, a methoxy ethyl group and ethoxyethyl group, n-propoxyethyl group, An iso-propoxyethyl group, n-butoxyethyl group, an iso-butoxyethyl group, A tert-butoxyethyl group, cyclohexyloxyethyl group, methoxy propyl group, and ethoxypropyl group, a 1-methoxy-1-methyl-ethyl group, a 1-ethoxy-1-methyl-ethyl group, etc. are mentioned.

[0025]

[Formula 8]



[0026] p, q, and r are positive numbers, respectively, $0.02 \leq p / (p+q+r) \leq 0.5$ — preferably, $(p+q+r) \leq 0.4$ and $0.01 \leq q / (p+q+r) \leq 0.3$ — they are $0.05 \leq q / (p+q+r) \leq 0.25$, $0 < (p+q) / (p+q+r) \leq 0.8$, and a number with which it is preferably satisfied of $0.07 \leq (p+q) / (p+q+r) \leq 0.5$ preferably. If p, q, or r is set to 0 and it becomes the structure where the high molecular compound of the above-mentioned formula (1) does not include one of units, the contrast of alkali dissolution speed will decrease and resolution will worsen. it becoming impossible for the whole (p+q+r and the following — the same) p rate of to pull out the strong point of each acid labile group as less than 0.02 and the whole q rate of are less than 0.01, and, If the whole p rate of exceeds 0.5 or the sum total rate over p and the whole q exceeds 0.8, The glass transition temperature of a high molecular compound falls, and since heat resistance worsens, generating of a thickness change, film internal stress, or air bubbles is caused in the case of alkaline development or a hydrophilic group decreases, it may be inferior to adhesion with a substrate. p, q, and r can perform size control of a pattern, and shape control of a pattern arbitrarily by being in a mentioned range and selecting the value suitably. a of the above-mentioned formula (1) is a positive number of 1–3.

[0027] base resin of this invention — respectively — weight average molecular weight (a measuring method is as below-mentioned) — 3,000–300,000 — it is necessary to be 3,000–30,000 preferably If it will become what is inferior to heat resistance in a resist material if weight average molecular weight is less than 3,000, and 300,000 is exceeded, alkali solubility will fall and it will become easy to produce a skirt length phenomenon after pattern formation.

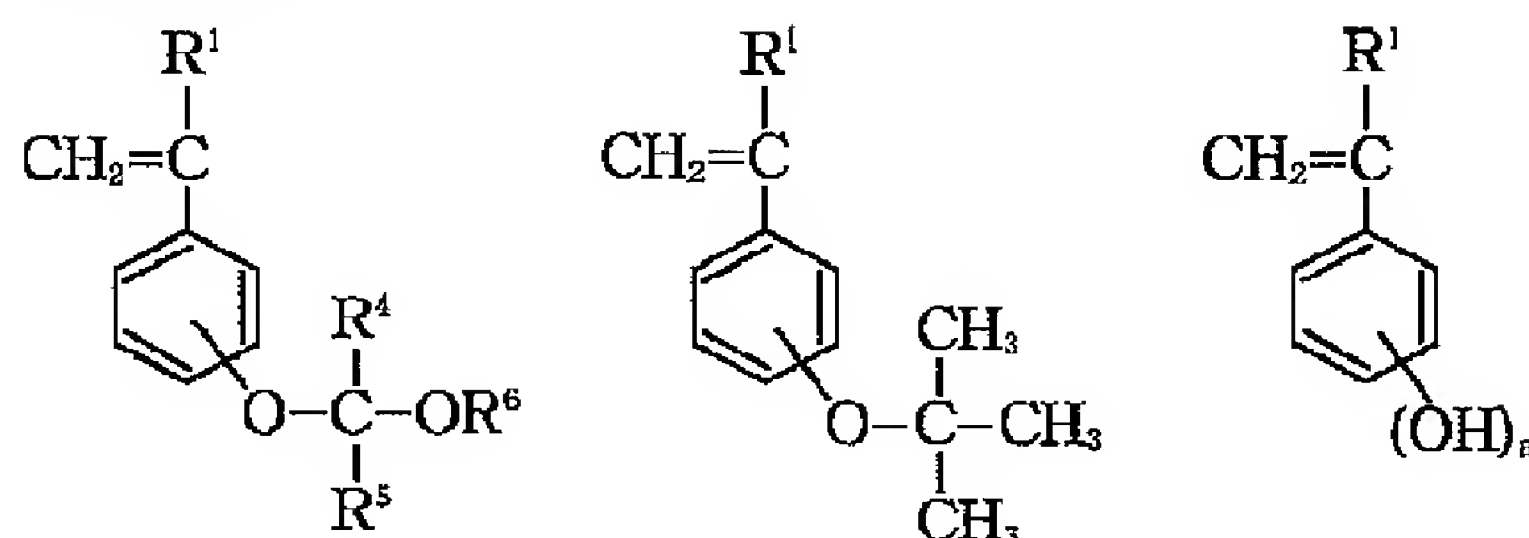
[0028] In base resin of this invention, when molecular weight distribution (Mw/Mn) is large, polymer of low molecular weight or the amount of polymers exists, If a lot of polymer of low molecular weight exists, heat resistance may fall, and if a lot of polymer of the amount of polymers exists, it may become a cause of skirt length after pattern formation including what it is hard to dissolve to alkali. So, in order to obtain a resist material used suitably for a detailed pattern dimension from influence of such a molecular weight and molecular weight distribution becoming large easily as a pattern rule carries out minuteness making, As for molecular weight distribution of base resin, it is preferred 1.0–1.5, and that it is especially 1.0–1.3, and mono dispersion.

[0029] Base resin of this invention can be manufactured in accordance with a

conventional method of a radical polymerization using a monomer of a following formula.

[0030]

[Formula 9]



(However, R¹ in a formula, R⁴ – R⁶, and a show the same meaning as the above.)

[0031]When especially a pattern rule applies to the resist material by which minuteness making was carried out, In order it is desirable that it is a high molecular compound of mono dispersion [reason / above-mentioned] and to obtain a monodisperse high molecular compound, when polymer with the large molecular weight distribution which polymerized in the above-mentioned radical polymerization is classified and molecular weight distribution obtains the thing of 1.0–1.5, it is considered as mono dispersion.

[0032]Specifically, the radical polymerization of the monomer of the above-mentioned formula is first performed by the usual method using a polymerization initiator. In this case, although that by which normal use is carried out can be used in a regular amount as a polymerization initiator, organic peroxide (40 ** – 90 **) (for example, lauroyl peroxide etc.) is more suitably used in organic peroxide, especially 10-hour half-life.

[0033]As for the above-mentioned radical polymerization, it is preferred to carry out in an organic solvent. As an organic solvent used, concretely Aromatic hydrocarbon, cyclic ether, Although aliphatic hydrocarbon solvents (for example, benzene, toluene, a tetrahydrofuran (THF), dioxane, tetrahydropyran, dimethoxyethane, n-hexane, cyclohexane, etc.) and these mixed solvents are mentioned, it is preferred to use especially acetone. As for the amount of the organic solvent used, 10 to 50 % of the weight is usually preferred at monomer concentration.

[0034]Although radical polymerization conditions can be adjusted suitably, it is more preferred than the 10-hour half-life of organic peroxide to make it react at a temperature high 50 ** from 20 ** for 3 to 10 hours.

[0035]Base resin of this invention a monomer shown with the following structural formula (14) After [a radical polymerization or after carrying out addition

condensation (living anionic polymerization)], Partial hydrolysis is carried out so that a unit which has a tert-butyl group which is the 2nd acid labile group may remain selectively, and it can manufacture by protecting a hydroxyl group produced by partial hydrolysis by a chemical reaction by an alkoxyalkyl group which is the 1st acid labile group.

[0036]

[Formula 10]



(However, R¹ in a formula shows the same meaning as the above.)

[0037]In order to obtain a monodisperse high molecular compound, the method of making it into mono dispersion by the addition condensation other than a method generally made into mono dispersion by a radical polymerization using the monomer of each above is employable here, but. Since the mono dispersion by the former method becomes complicated [a process], the method of making it into mono dispersion by the latter addition condensation is used suitably. However, since there is also a monomer in which addition condensation is impossible in a copolymer, the copolymer used suitably also has a radical polymerization.

[0038]When manufacturing base resin of this invention by a radical polymerization using a monomer of the above-mentioned formula (14), it can carry out by the same method as an above-mentioned radical polymerization.

[0039]On the other hand, when manufacturing base resin of this invention by living anionic polymerization using a monomer of the above-mentioned formula (14), can perform it using a publicly known living anionic initiator, but. In order to obtain the monodisperse above-mentioned high molecular compound especially, it is preferred to use an organic metallic compound also in a living anionic initiator. As the above-mentioned organic metallic compound, for example n-butyl lithium, sec-butyl lithium, Organic alkali metal, such as tert-butyl lithium, sodium naphthalene, naphthalene potassium, anthracene sodium, alpha-methylstyrene tetramer disodium, cumyl potassium, and cumyl caesium, etc. are mentioned. An addition of a living anionic initiator is calculated from a relation of a design molecular weight (= the

number of mols of monomer weight / initiator).

[0040] Generally living anionic polymerization of the above-mentioned monomer is performed in an organic solvent. Although the same solvent as a case of the above-mentioned radical polymerization is mentioned as an organic solvent used, it is preferred to use especially a tetrahydrofuran.

[0041] 1 to 30 % of the weight is suitable for concentration of a monomer with which a polymerization is presented, and, as for a reaction, it is desirable to carry out by agitating under a high vacuum or an inert gas atmosphere of argon, nitrogen, etc. Although reaction temperature can be chosen freely arbitrarily to boiling point temperature of a reaction solution used from -78°C , a room temperature is preferred when $-78^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$, and a benzene solvent are especially used with a tetrahydrofuran solvent.

[0042] A polymerization reaction can be made into about 10 minutes - 7 hours, and polymer which has a repeating unit shown with a following general formula (15) by this reaction can be obtained. A stop of a polymerization reaction can be performed by adding stop agents, such as methanol, water, and a methyl bromide, to the system of reaction, for example.

[0043]

[Formula 11]



(However, R^1 in a formula shows the same meaning as the above.)

[0044] Since a monomer can react 100% and the above-mentioned living anionic polymerization reaction can carry out regulation of the molecular weight, the molecular weight distribution of the obtained polymer can serve as mono dispersion ($\text{Mw}/\text{Mn}=1.0-1.5$).

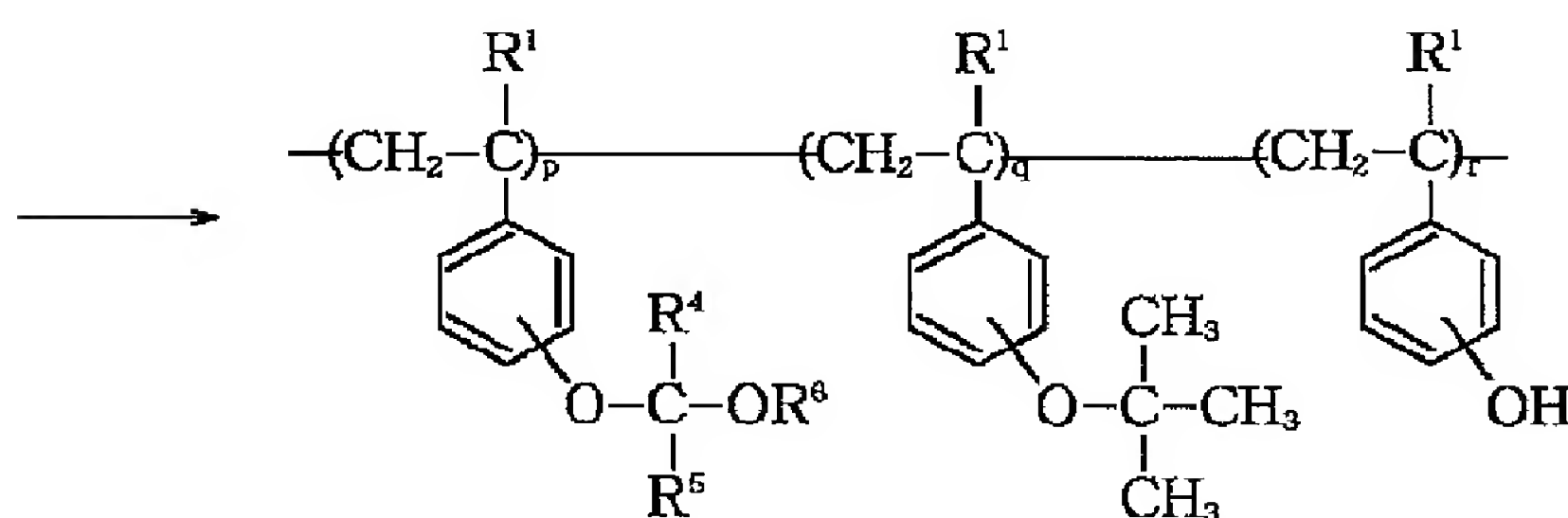
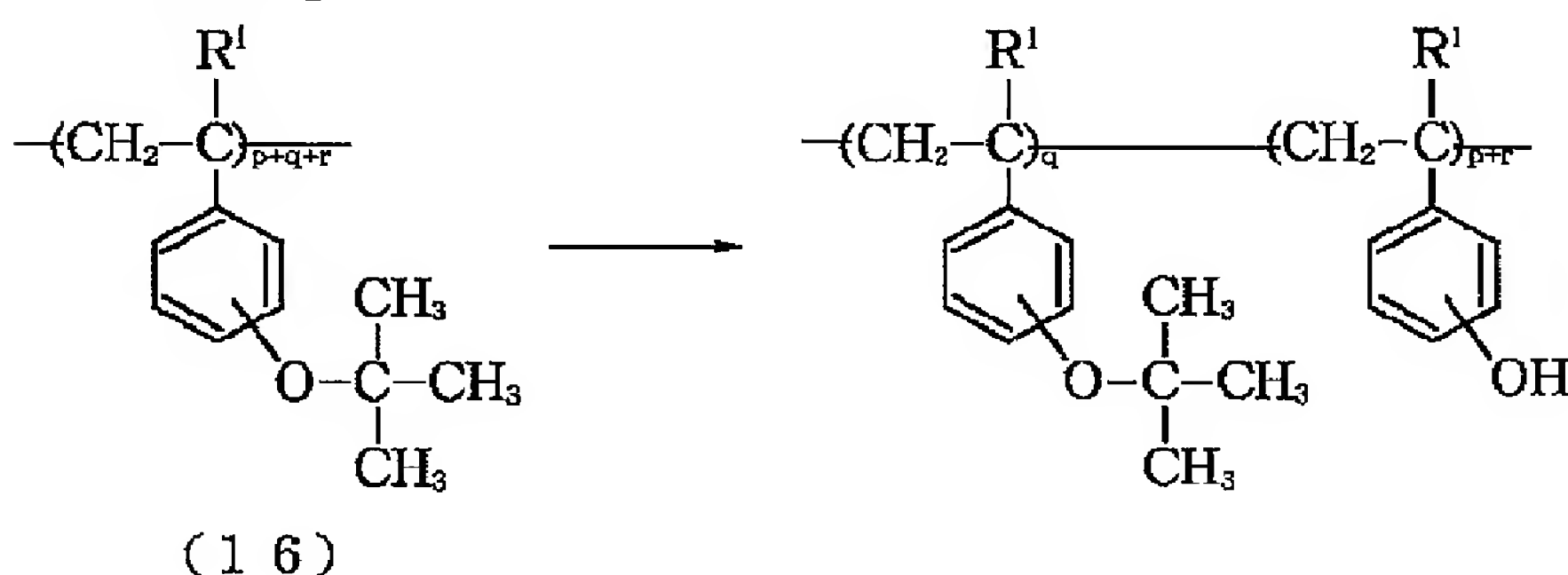
[0045] Here, weight average molecular weight (Mw) can be easily calculated from weight of a used monomer, and the number of mols of an initiator (molarity), and can be measured with light scattering measurement. A number average molecular weight (Mn) can be measured using a membrane osmometer. Molecular structure can be easily checked with an infrared-absorption (IR) spectrum and a ^1H -NMR spectrum,

and gel permeation chromatography (GPC) can perform evaluation of molecular weight distribution.

[0046] In this invention, it is obtained by a described method, and weight average molecular weight is 3,000–300,000 preferably, After obtaining the polyhydroxy styrene which made a unit which has a tert-butyl group which carries out partial hydrolysis of the tert-butyl group of polymer of a following formula (16) whose molecular weight distribution is 1.0–1.5, and is shown with a following formula remain, By protecting some hydroxyl groups produced by hydrolysis as shown in a following formula by an alkoxyalkyl group, It is the target mono dispersion (that is, molecular weight distribution, 1.0–1.5), and a high molecular compound shown with a following formula which has the above-mentioned weight average molecular weight (namely, 3,000–300,000) can be obtained.

[0047]

[Formula 12]



(However, R¹ in a formula, R⁴ – R⁶, p, q, and r show the same meaning as the above.)

[0048] Namely, when carrying out partial hydrolysis of the tert-butyl group which is a protective group of the hydroxyl group in the compound of the above-mentioned formula (16), Although a proper quantity of chloride, hydrobromic acid, sulfuric acid, phosphoric acid, p-toluenesulfonic acid, trifluoroacetic acid, chlorides, etc. are dropped in polar solvents, such as dioxane, acetone, a tetrahydrofuran, methyl

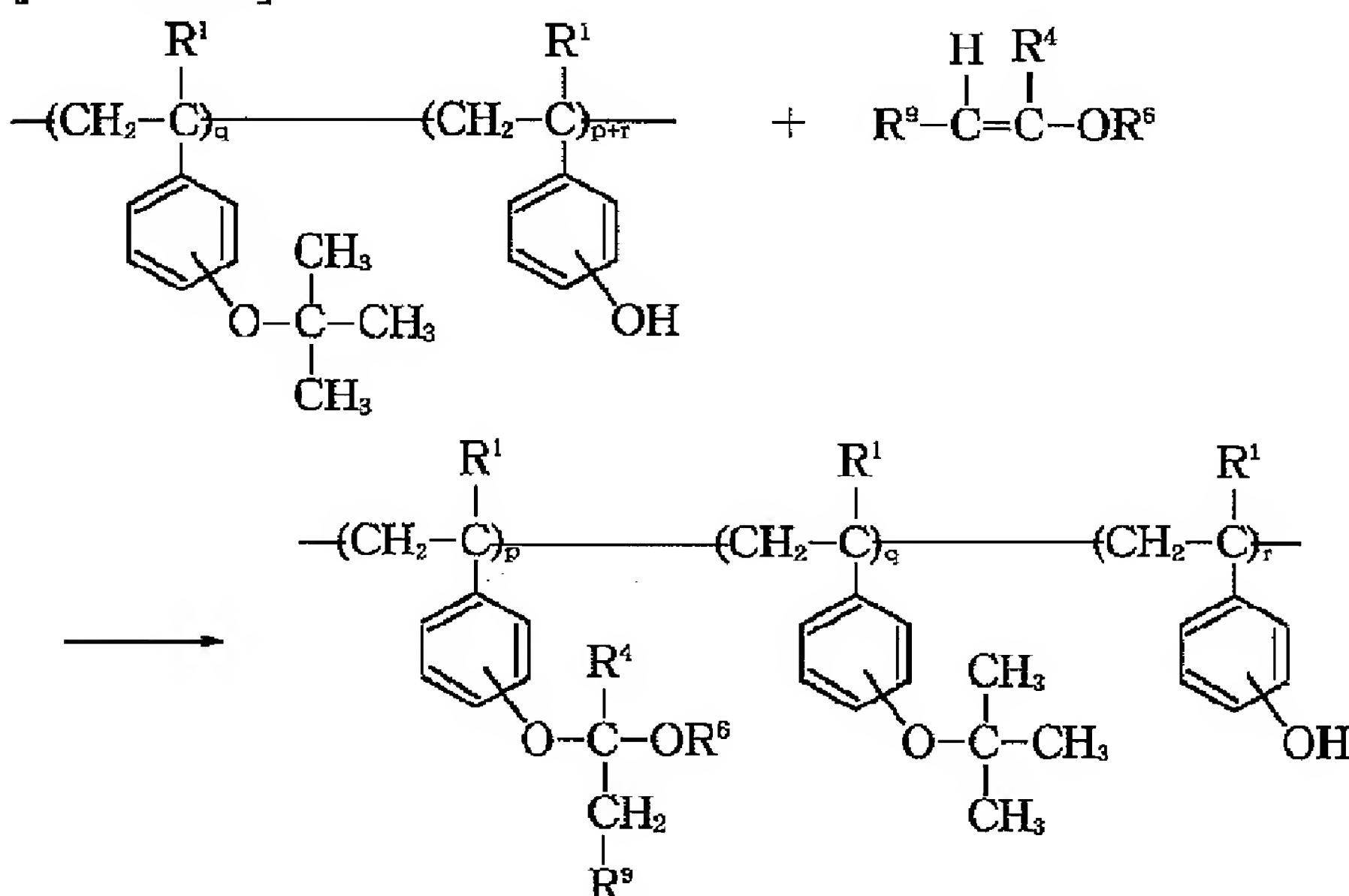
isobutyl ketone, and water, It can carry out easily by dropping chloride into an acetone solvent preferably. Since it does not say that the main chain of a high molecular compound is cut during a reaction, or crosslinking reaction occurs between molecules according to such a method, the polyhydroxy styrene by which molecular weight distribution was controlled easily and which has a tert-butyl group selectively can be obtained.

[0049]An alkoxyalkyl group can be introduced by carrying out the chemical reaction of the alkoxyalkyl group, after carrying out partial hydrolysis of the tert-butyl group in a molecule as mentioned above.

[0050]This alkoxy alkylation reaction by adding a hydrogen atom of a hydroxyl group of the polyhydroxy styrene of the above-mentioned formula which made a unit which has a tert-butyl group remain to a vinyl group of an ether compound shown with a following formula by making acid into a catalyst, As shown in a following formula, some hydroxyl groups of polyhydroxy styrene are protected by an alkoxyalkyl group.

[0051]

[Formula 13]



(However, R¹ in a formula, R⁴, and R⁶ are the same meanings as the above, and R⁹ is the straight chain shape or the branched state alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-5.)

[0052]Here, vinyl ether, propenyl ether, etc. can be mentioned as the above-mentioned ether compound. It is preferred to perform this reaction under existence of solvents, such as dimethylformamide, a tetrahydrofuran, and

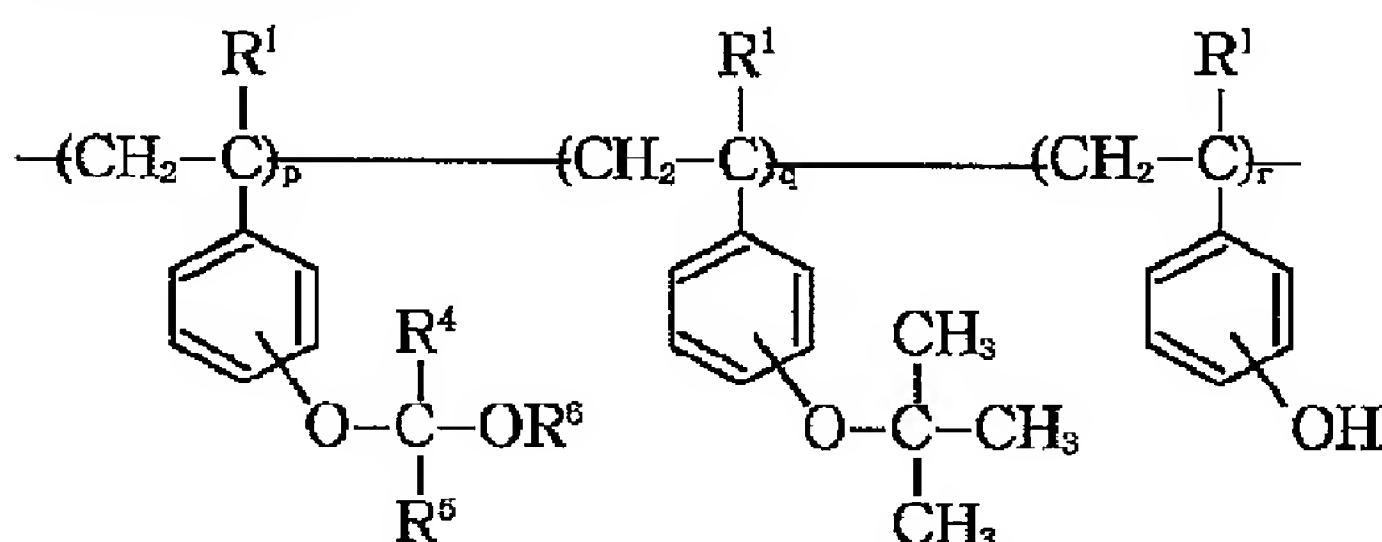
dimethylacetamide, and as acid, Chloride, sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, p-toluenesulfonic-acid pyridinium salt, etc. are used, and, as for the amount used, it is preferred that it is 0.1–10–mol % to 1 mol of all the hydroxyl groups of polyhydroxy styrene which react. Room temperature –60 °C of reaction temperature is preferred, and reaction time is usually 1 to 20 hours.

[0053]When methoxymethyl-izing some hydroxyl groups of the above-mentioned polyhydroxy styrene, It is preferred to make hydrogenation alkali, such as NaH, and halomethyl ether, such as chloromethyl ether, react to polyhydroxy styrene under existence of solvents, such as dimethyl sulfoxide and a tetrahydrofuran. In this case, as for the amount of hydrogenation alkali used, it is preferred that it is the quantity into which a predetermined methoxymethyl group is introduced to 1 mol of all the hydroxyl groups of polyhydroxy styrene which react. 0–50 °C of reaction temperature is preferred, and reaction time is usually 1 to 20 hours.

[0054]According to such a method, a high molecular compound shown with a following general formula can be obtained.

[0055]

[Formula 14]



(However, R¹ in a formula, R⁴ – R⁶, p, q, and r show the same meaning as the above.)

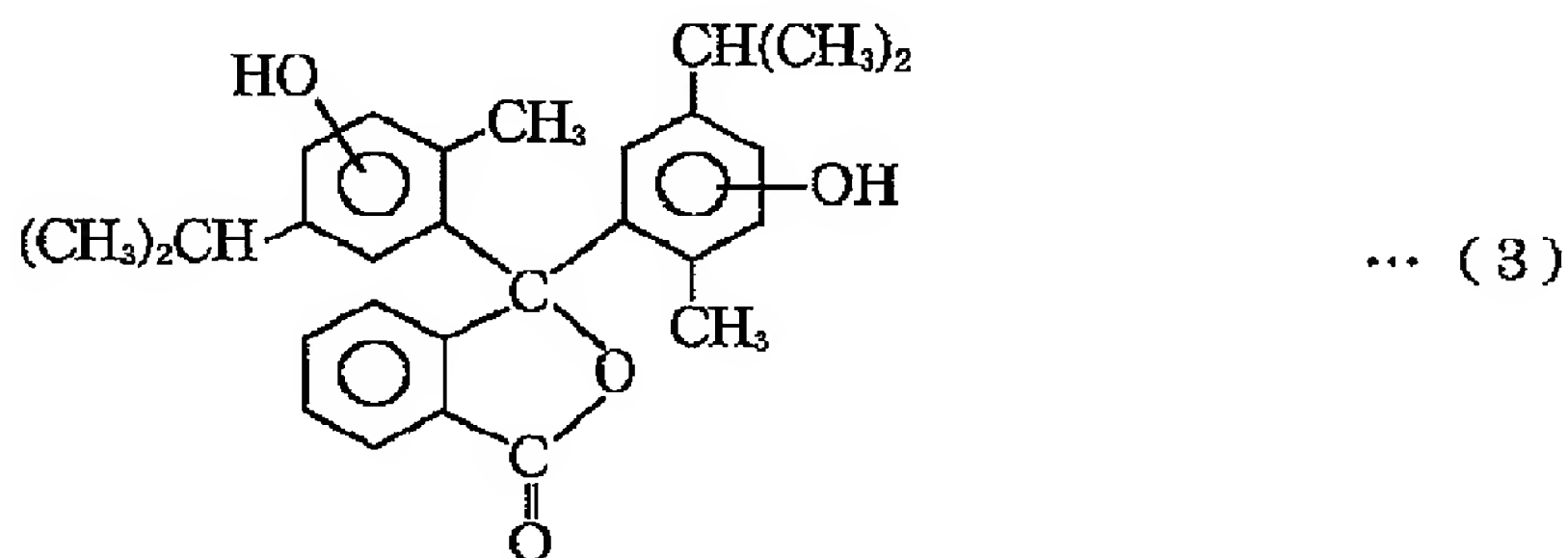
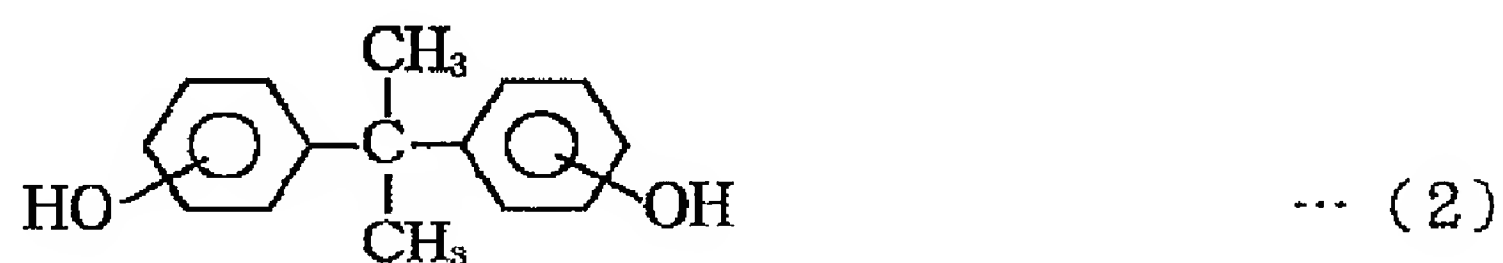
[0056]As a (C) acid generator of the chemically amplified positive resist material of this invention, although onium salt, a sulfonic ester derivative, a diazosulfonic acid derivative, etc. are mentioned, for example, In order in the case of this invention for glass transition temperature (T_g) to fall easily since it has bases, such as alkoxy alkyl, in base resin, and to prevent this, acid generating efficiency is good also in these, and especially onium salt with the large lysis inhibition effect is preferred. Although a trifluoromethanesulfonic acid triphenylsulfonium derivative, a p-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium derivative, etc. are specifically illustrated as onium salt, it is not limited to these. Although an alkyl-sulfonic-acid ester derivative, an azide sulfonic acid derivative, etc. are illustrated as a sulfonation thing, it is not limited to these. As for especially the addition of an acid generator, 2–10 copies are desirable 1–20 copies

to 100 copies of base resin.

[0057] Weight average molecular weight of a chemically amplified positive resist material of this invention is 100–1,000 as a (D) dissolution controlling agent, And a compound which replaced a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups by intramolecular at a rate of an average of 10 to 100% as a whole by an acid labile group is blended. It is considered as a compound which has two or more phenolic hydroxyl groups, and what is specifically shown by following general formula (2) – (12) is mentioned.

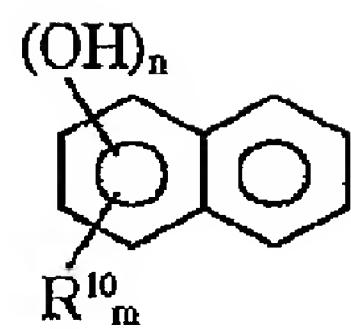
[0058]

[Formula 15]

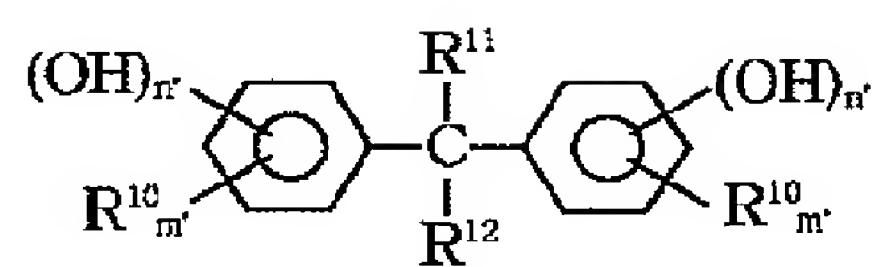


[0059]

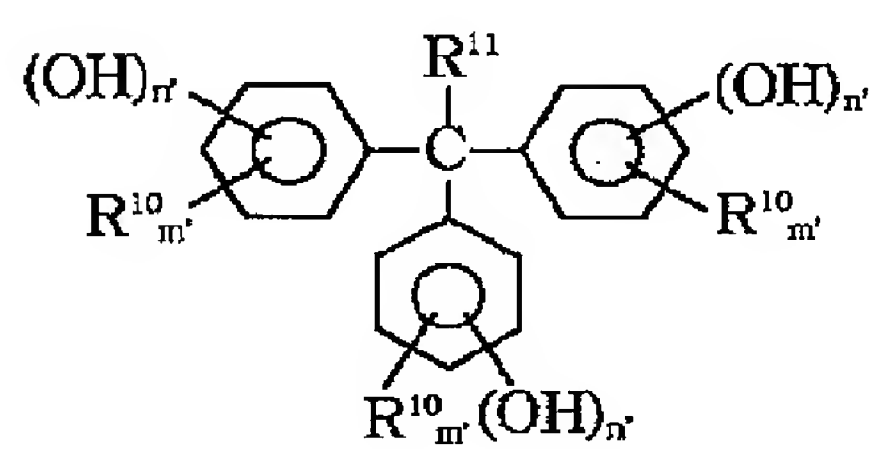
[Formula 16]



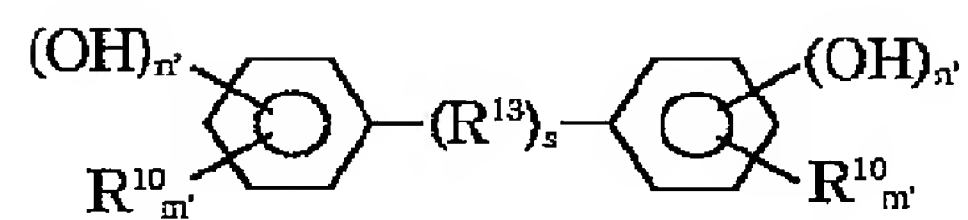
... (4)



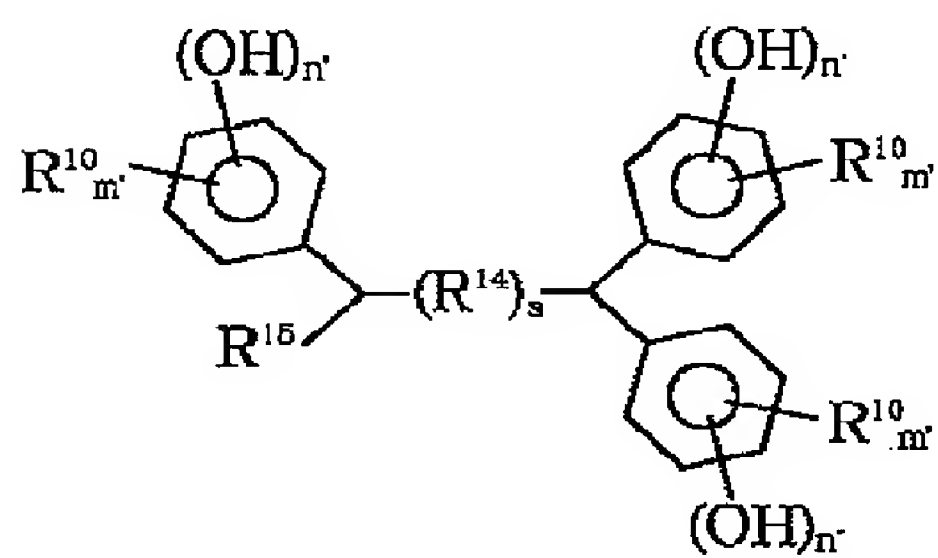
... (5)



... (6)



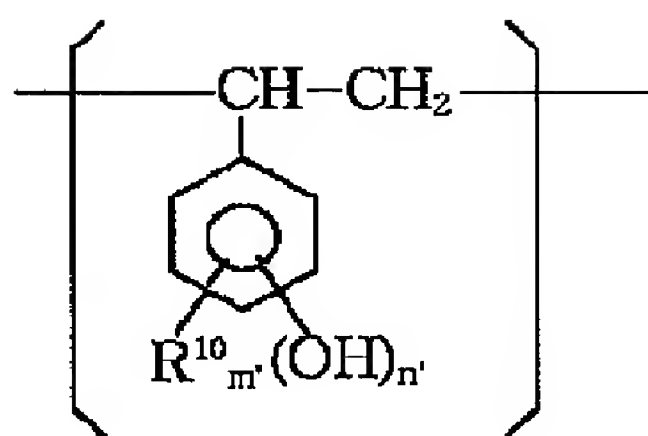
... (7)



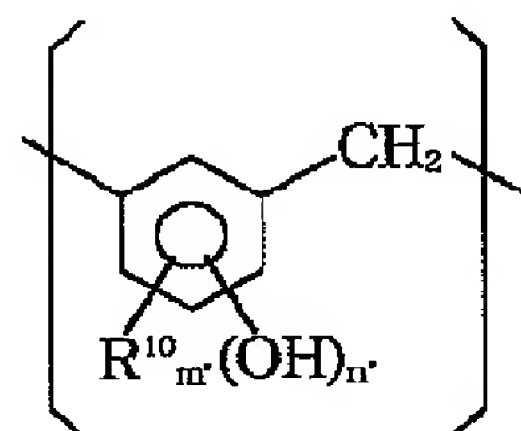
... (8)

[0060]

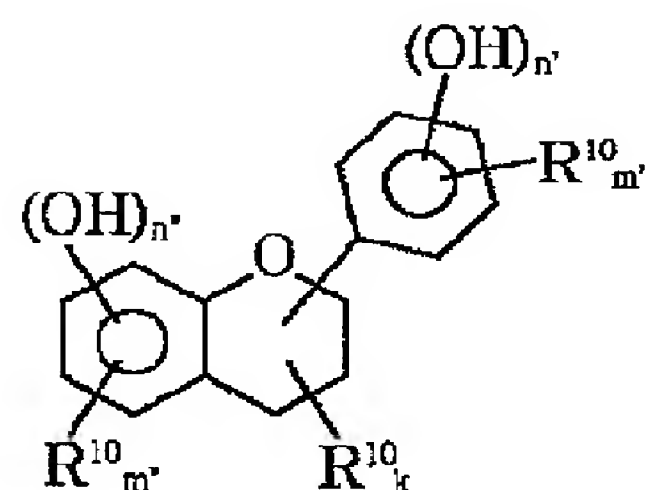
[Formula 17]



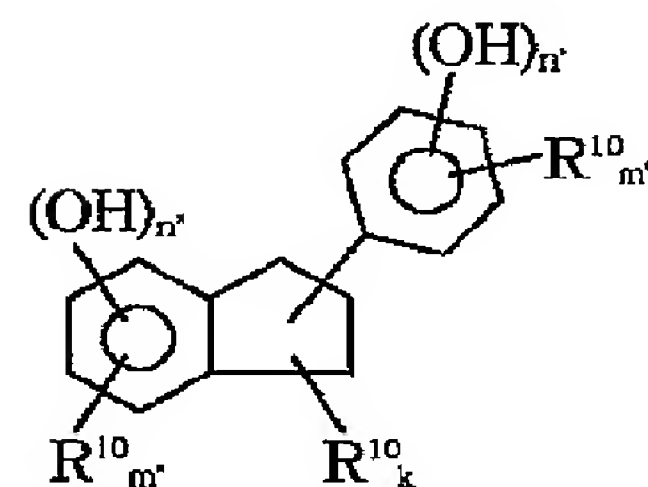
... (9)



... (10)



... (11)



... (12)

(However, R^{10} in a formula and R^{11} are the straight chain shape, the branched state alkyl groups, or alkenyl groups of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–8, respectively, and) R^{12} The straight chain shape, the branched state alkyl group, or alkenyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–8, Are $-(R^{16})_s-COOH$ and Or R^{13} , R^{14} , respectively The alkylene group of the carbon numbers 1–10, an allylene group, A carbonyl group, a sulfonyl group, an oxygen atom or a sulfur atom, and R^{15} are the alkyl group, the alkenyl groups, the hydrogen atoms, the phenyl groups replaced with the hydroxyl group, respectively, or naphthyl groups of the carbon numbers 1–8, and R^{16} is the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1–10. k is an integer of 0–3 and s is 0 or 1. $m-n-m'-n'-m-n'-n'-n'$ respectively $m+n=8$ and $m'+n'=5$, m' -- it is a number

which satisfies 'n' = 4 and has at least one hydroxyl group in each phenyl skeleton.

[0061]As the above-mentioned R^{10} in a formula, and R^{11} , For example, as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a butyl group, a propyl group, an ethynyl group, a cyclohexyl group, and R^2 , For example, as the same thing as R^1 and R^2 or $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, R^{13} , and R^{14} , For example, as R^{15} , a methylene group, ethylene, a phenylene group, a carbonyl group, a sulfonyl group, an oxygen atom, a sulfur atom, etc., For example, a methyl group, an ethyl group, a butyl group, a propyl group, an ethynyl group, a cyclohexyl group, a hydrogen atom, a phenyl group replaced with a hydroxyl group, respectively, a naphthyl group, etc. are mentioned.

[0062]Here, as an acid labile group of (D) dissolution controlling agent, a basis shown with the above-mentioned general formula (13) and a following general formula (17), a tert-butyl group, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, a trialkylsilyl group, a beta-keto alkyl group, etc. are mentioned.

[0063]

[Formula 18]



(However, R^7 in a formula is straight chain shape or a branched state alkyl group of the carbon numbers 1-6, and d is 0 or 1.)

[0064]To 100 copies of base resin, 5-50 copies, especially an addition of the above-mentioned (D) dissolution controlling agent is 10-30 copies, and it can be used for it for two or more sorts, it being able to be independent or mixing. If loadings are less than five copies, there may be no improvement in definition, if it exceeds 50 copies, film decrease of a pattern may arise, and resolution may fall.

[0065]Above-mentioned (D) dissolution controlling agent is compoundable by carrying out the chemical reaction of the acid labile group to this phenolic hydroxyl group of a compound which has a phenolic hydroxyl group by method of introducing an acid labile group into the above-mentioned polymer, and same method.

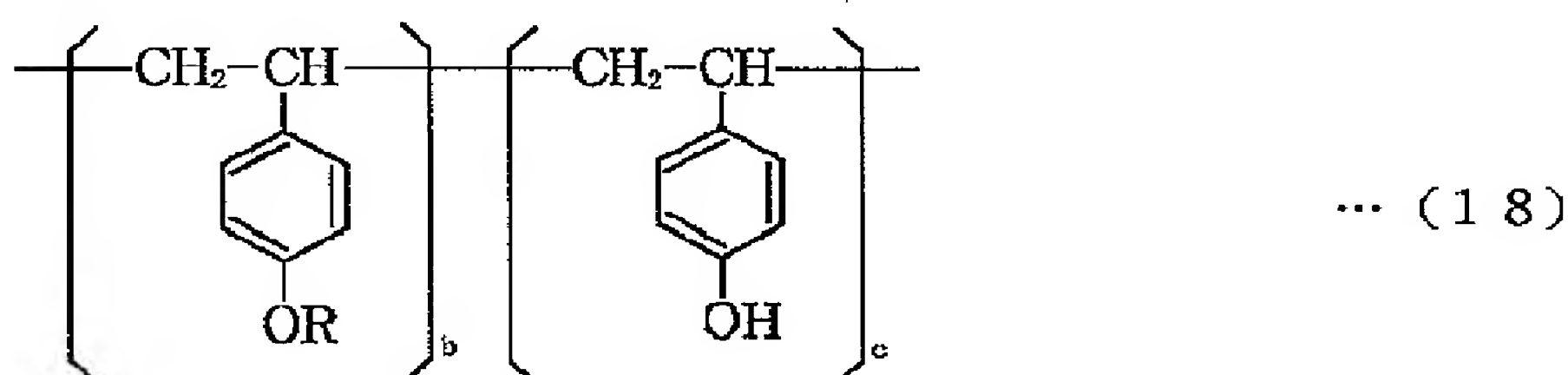
[0066]a resist material of this invention — everything but above-mentioned (D) dissolution controlling agent — (E) — weight average molecular weight exceeding 1,000 and or less by 3,000 as another dissolution controlling agent. And a compound which exceeded an average of 0% as a whole by an acid labile group, and carried out partial substitution of the hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which has a phenolic hydroxyl group in intramolecular at a rate of 60% or less can be blended.

[0067] Here, a partial substitutional rate by an acid labile group of a hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group exceeds 0% of the whole phenolic hydroxyl group on an average, exceeds 0% preferably 60% or less, and is 40% or less. As for 0% of case, if sufficient dissolution control effect is not acquired but it exceeds 60%, phase separation will occur between polymer and compatibility will be lost.

[0068] In this case, one sort or two sorts or more of compounds which it has a repeating unit shown with a following general formula (18) as a compound in which partial substitution of the hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group was carried out by this acid labile group, and weight average molecular weight exceeds 1,000, and are chosen from a compound which is 3,000 or less are preferred.

[0069]

[Formula 19]



(However, in the inside R of a formula, an acid labile group is shown, and b and its c are numbers with which it is satisfied of $0 < b/(b+c) \leq 0.6$, respectively.)

[0070] Here, as an acid labile group of the above-mentioned dissolution controlling agent, the basis, the tert-butyl group, tetrahydropyranyl group and triaryl silyl group which have an alkoxyalkyl group shown by the above-mentioned general formula (13) and a carbonyl group shown by the above-mentioned general formula (17), a beta-keto alkyl group, etc. are mentioned.

[0071] The above (E) As for loadings of another dissolution controlling agent, it is preferred that it is a range which will be 10–30 copies preferably 5–50 copies to 100 copies of base resin as above-mentioned (D) dissolution controlling agent and the total whole dissolution controlling agent.

[0072] the above (E) — another dissolution controlling agent is compoundable like above-mentioned (D) dissolution controlling agent.

[0073] A basic compound can be blended with a resist material of this invention as a (F) additive agent.

[0074] A basic compound blended as this (F) additive agent, A compound which can control a diffusion rate at the time of acid by which it is generated from an acid generator being spread in a resist film is suitable, and by combination of such a basic

compound. A diffusion rate of acid in inside of a resist film can be controlled, a sensitivity variation after exposure can be controlled, or a substrate and environment dependency can be lessened [resolution can improve,], and the improvement nature of an exposure margin degree, a pattern profile's improvement nature, etc. can be improved. As such a basic compound, fatty amine of the 1st class, the 2nd class, and the 3rd class, Mixed amine, aromatic amine, heterocyclic amine, a nitrogen-containing compound that has a carboxyl group, a nitrogen-containing compound which has a sulfonyl group, a nitrogen-containing compound which has hydroxyl, a nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, an alcoholic nitrogen-containing compound, an amide derivative, etc. are mentioned.

[0075]As fatty amine of the 1st class, specifically Ammonia, methylamine, Ethylamine, propylamine, a butylamine, pentylamine, amyl amine, Hexylamine, heptyl amine, octyl amine, nonyl amine, They are illustrated by decyl amine, lauryl amine, SESHIRU amine, methylenediamine, ethylenediamine, tetraethylenediamine, etc., and as fatty amine of the 2nd class, Dimethylamine, diethylamine, dipropyl amine, dibutyl amine, Dipentylamine, dihexyl amine, diheptylamine, dioctyl amine, dinonyl amine, didecyl amine, dimethylmethylenediamine, dimethylethylenediamine, dimethyltetraethylenediamine, etc. are illustrated. As fatty amine of the 3rd class, trimethylamine, triethylamine, Tripropylamine, tributylamine, tripentylamine, trihexyl amine, triheptyl amine, trioctylamine, tetramethyl methylenediamine, tetramethylethylenediamine, tetramethyl tetraethylenediamine, etc. are illustrated.

[0076]Dimethylethylamine, methylethyl propylamine, etc. are illustrated as mixed amine. As an example of aromatic series and heterocyclic amine, benzylamine, phenethylamine, benzyldimethylamine and an aniline derivative (for example, aniline and N-methylaniline.) N-ethylaniline, N-propylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, ethylaniline, Propylaniline, trimethyl aniline, 4-nitroaniline, a toluidine, Toluidine derivatives, such as dinitroaniline (for example, a toluidine, a N,N-dimethyltoluidine, etc.), Quinoline, aminobenzoic acid, N-phenylphenyl tolyl amine, N-methyldiphenylamine, A triphenylamine, a phenylenediamine, naphthylamine, diammononaphthalene, a pyrrole derivative (for example, pyrrole, methylpyrrole, and dimethylpyrrole.) imidazole derivatives (for example, imidazole.), such as N-methylpyrrole Oxazole derivatives, such as 4-methyl imidazole and 4-methyl-2-phenylimidazole, a thiazole derivative, a pyrazol derivative, pyrrolidine derivatives (for example, pyrrolidine, N-methyl pyrrolidone, N-methylpyrrolidine, etc.), a pyrroline derivative, a pyridine derivative (for example, pyridine, methylpyridine, and ethylpyridine.) Propylpyridine, butylpyridine,

5-butyl-2-methylpyridine, Trimethyl pyridine, triethylpyridine, phenylpyridine, 3-methyl-2-phenylpyridine, tert-butylpyridine, diphenylpyridine, benzylpyridine, Methoxy pyridine and butoxypyridine, dimethoxypyridine, 1-methyl-2-pyridone, 4-pylori JINIP lysine, 1-methyl-4-phenylpyridine, 2-(1-ethylpropyl) pyridine, etc., A piperidine derivative, a pyrimidine derivative, a purine derivative, a quinoline derivative, a carbazole derivative, indole derivatives, a nicotinamide derivative, an adenosine derivative, an adenine derivative, thia benzol, a diaminosulfone, etc. are illustrated. [0077] furthermore — as the nitrogen-containing compound which has a carboxyl group — an amino acid derivative (for example, nicotinic acid.) An alanine, arginine, aspartic acid, glutamic acid, a glycine, Histidine, isoleucine, glycyl leucine, leucine, methionine, Phenylalanine, threonine, lysine, 3-amino pyrazine 2-carboxylic acid, As a nitrogen-containing compound which a methoxy alanine etc. are illustrated and has a sulfonyl group, a nitrogen-containing compound which has hydroxyl, a nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, and an alcoholic nitrogen-containing compound, 2-hydroxypyridine, amino cresol, thiamin naphthalene disulfon acid chloride, Pyridinesulfonic acid, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, Diisopropylamine, triisopropyl amine, tripropylamine, 1-aminobutane-2-diol, a 1-aminopropan-3-ol, 1-aminobutane-2-diol, etc. are illustrated. As an amide derivative, a formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, propionamide, BENZA amide, etc. are illustrated.

[0078] 0.001–10 copies of loadings of the above-mentioned basic compound are 0.01–1 copy preferably to one copy of acid generator. An effect as an additive agent may not fully be acquired as loadings are less than 0.001 copy, and if it exceeds ten copies, resolution and sensitivity may fall.

[0079] In a resist material of this invention, a light absorptive material for lessening influence of a surface-active agent for raising spreading nature as an optional component in addition to the above-mentioned ingredient and scattered reflection from a substrate, etc. can be added. An addition of an optional component can be made a regular amount in the range which does not bar an effect of this invention.

[0080] As a surface-active agent, in this case, perfluoroalkyl polyoxyethyleneethanol, Fluorination alkyl ester, perfluoroalkyl amine oxide, perfluoroalkyl EO adduct, etc. are mentioned, and diaryl sulfoxide, a diaryl sulfone, 9,10-dimethylantracene, 9-fluorenone, etc. are mentioned as a light absorptive material.

[0081] In order to form a pattern using positive-resist material of this invention, Can carry out by adopting a publicly known lithography technology, for example, silicon

wafer top HESUPIN coating is carried out, After applying to 0.5–2.0 micrometers and prebaking at 80–120 **, it can carry out by irradiating with high energy beams, such as a far ultraviolet ray, an electron beam, and X-rays, carrying out post-exposure bake (PEB) for 30 to 200 seconds at 70–120 ** after exposure, and subsequently developing negatives by an alkaline aqueous solution. Especially this invention material is the best for minute pattern NINGU by the 254–193-nm far ultraviolet ray and an electron beam also in a high energy beam.

[0082]

[Effect of the Invention]The chemically amplified positive resist material of this invention, for example A far ultraviolet ray, an electron beam, It has high resolution nature suitable for the ultra-fine processing technology which induced high energy beams, such as X-rays, especially a KrF excimer laser, was excellent in sensitivity, definition, and plasma etching tolerance, and was moreover excellent also in the heat resistance of a resist pattern, and practicality is high.

[0083]

[Example]Although a synthetic example and an example are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0084][The synthetic example 1] In a 500-ml flask, 0.2 g of lauryl peroxide, 6 g of p-tert-butoxystyrene, After preparing 12 g of p-1-ethoxyethoxystyrene, 35 g of p-vinylphenol, and 300 ml of acetone, carried out the nitrogen purge of the flask, this mixed liquor was made to react at 90 ** for 5 hours, and the polymerization reaction was performed. Methanol washed the obtained polymer after the end of a polymerization reaction, and when it was made to dry, a 48-g powder solid was obtained. The obtained powder solid was polymer shown by following rational formula Poly1, and yield was 90%. The weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution (Mw/Mn) of this polymer were as being shown in Table 1, when analyzed in ¹H-NMR, the peak of methylene of alkoxyalkyl group origin was observed by 5.3 ppm, and the peak of tert-butoxy group origin was observed by 1.5 ppm. the result computed from the integration ratio of ¹H-NMR — p — the composition ratio of the-1-ethoxyethoxy styrene unit p[(p)]-tert-butoxy styrene unit (q) p-vinylphenol unit (r) was as being shown in Table 1.

[0085][The synthetic examples 2 and 3] In the synthetic example 1, it replaced with p-1-ethoxyethoxystyrene and Poly2 and 3 were obtained by the same method as the synthetic example 1 except having used p-1-methoxyethoxy styrene (synthetic example 2) and p-1-n-butoxyethoxy styrene (synthetic example 3).

[0086]The structure of the obtained polymer was a passage of following rational formula Poly2 and 3, and each weight average molecular weight and molecular weight distribution were as being shown in Table 1.

[0087][The synthetic example 4]

The poly (p-1-ethoxyethoxystyrene p-tert-butoxystyrene p-hydroxystyrene) monodisperse synthetic polymerization taught 700 ml of tetrahydrofurans as a solvent, and taught sec-butyl lithium 7×10^{-3} mol to the flask of 2L as an initiator. It was made to polymerize, adding 100 g of p-tert-butoxystyrene to this mixed solution, and agitating at -78°C , to it for 1 hour. This reaction solution assumed red. Polymerization closing was performed to the reaction solution by adding methanol.

[0088]Next, after settling the polymer obtained by pouring out a reaction mixture into methanol, when it was made to dissociate and dry, a 99-g white polymer (poly p-tert-butoxystyrene) was obtained. The number average molecular weight of this polymer is 1.4×10^4 g/mol by membrane osmometry.

It has checked that it was a polymer with dramatically high monodisperse nature ($M_w/M_n=1.07$) in respect of molecular weight distribution from the GPC elution diagram.

[0089]Next, it heats using a water bath, dissolving in 400 ml of acetone and agitating well 50 g of the above-mentioned poly p-tert-butoxystyrene, 10% of the weight of the chloride 25.9g is gradually dropped over 10 to 20 minutes so that the mole ratio of an acid catalyst to the tert-butyl group of poly p-tert-butoxystyrene may become 0.25 in the place where flowing back started, Continuing flowing back for further 8 hours, it extracted 4 ml of reaction mixture at a time for every fixed time, water was gradually dropped at the extraction liquid, and the weight of the water taken for this extraction liquid to become cloudy was measured for every time. And the relation between the weight ratio to this solution of the water taken for a partial tert-butyl-ized polyhydroxy styrene solution to become cloudy and the rate of a tert-butyl group of this solution is used, When a weight ratio with the water dropped until extraction liquid and its extraction liquid became cloudy becomes a value which is equivalent to 10% of the rate of a tert-butyl group in the above-mentioned relation, reaction mixture is cooled radiationally, 40 ml of pyridine is added, and a reaction is suspended.

Then, reaction mixture is poured into a lot of water, the powder of white resin was settled, and when it washed and dried, 40 g of polymer was obtained.

The rate of a tert-butyl group of partial tert-butyl-ized polyhydroxy styrene of the obtained polymer is 10%, and was in agreement with the designed value.

[0090]After dissolving 100 g of obtained partial tert-butyl-ized polyhydroxy styrene in 1000 ml of dimethylformamide and adding the p-toluenesulfonic-acid pyridinium salt of a catalyst amount, 25 g of ethyl vinyl ether was added agitating at 30 **. The white solid was obtained, when concentrated ammonia water neutralized and neutralization reaction liquid was dropped at the water 10L, after making it react for 16 hours. It was made to dissolve in 500 ml of acetone after filtering this, and was dropped at the water 10L, and vacuum drying was carried out after filtration. As for the obtained polymer, it was checked that the hydrogen atom of the hydroxyl group of partial tert-butyl-ized polyhydroxy styrene had been ethoxyethyl-ized 27% from $^1\text{H-NMR}$.

[0091]The obtained polymer has the structure shown by following rational formula Poly4, and the rate of ethoxyethyl-izing of the hydrogen atom of the hydroxyl group of polyhydroxy styrene from $^1\text{H-NMR}$ 24%, The rate of the formation of tert-butyl is 10% (Poly4), weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution (Mw/Mn) are as being shown in Table 1, and a GPC elution diagram is as being shown in drawing 1.

[0092][The synthetic example 5]

50 g of partial tert-butyl-ized polyhydroxy styrene produced by making it be the same as that of the poly (p-1-ethoxypropoxystyrene p-tert-butoxystyrene p-hydroxystyrene) monodisperse example 4 of the synthetic above-mentioned composition is dissolved in 500 ml of dimethylformamide, After adding the p-toluenesulfonic-acid pyridinium salt of a catalyst amount, 23 g of ethoxypropenyl was added agitating at 40 **. The white solid was obtained, when concentrated ammonia water neutralized and neutralization reaction liquid was dropped at the water 10L, after making it react for 12 hours. It was made to dissolve in 500 ml of acetone after filtering this, and was dropped at the water 10L, and vacuum drying was carried out after filtration.

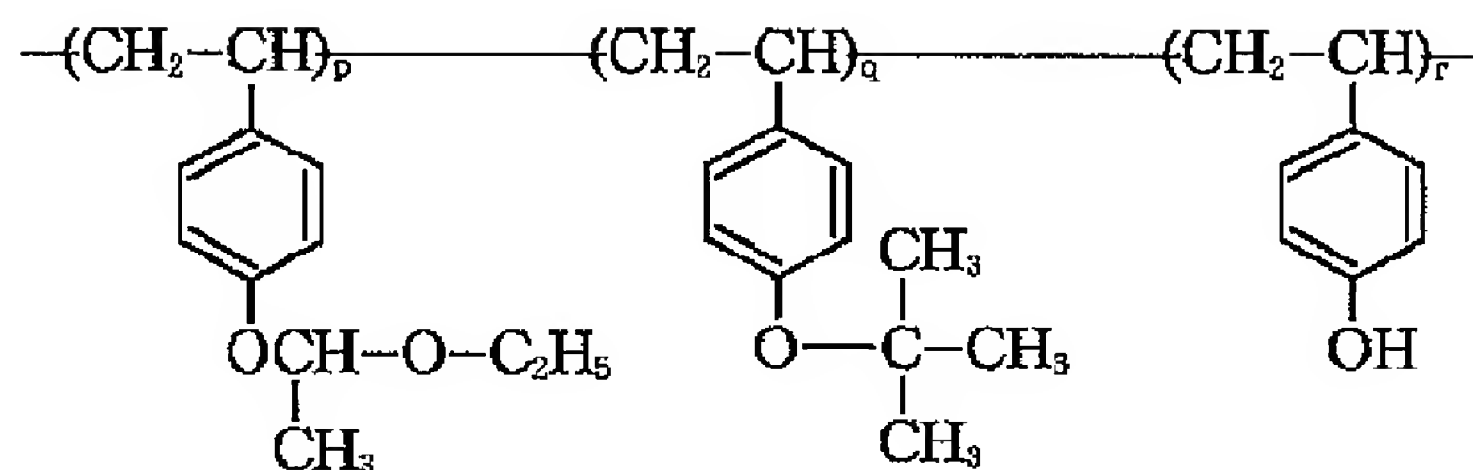
[0093]The obtained polymer has the structure shown with the following rational formula, and the rate of the formation of ethoxypropyl of the hydrogen atom of the hydroxyl group of polyhydroxy styrene from $^1\text{H-NMR}$ 22%, The rate of the formation of tert-butyl was 10% (Poly5), and weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution (Mw/Mn) were as being shown in Table 1.

[0094][The synthetic examples 6-13] The polymer (Poly 6-13) shown with the following rational formula Poly 6-13 by the same method as the above-mentioned synthetic examples 4 and 5 was obtained. The weight average molecular weight of the obtained polymer and molecular weight distribution were as being shown in Table 1, respectively.

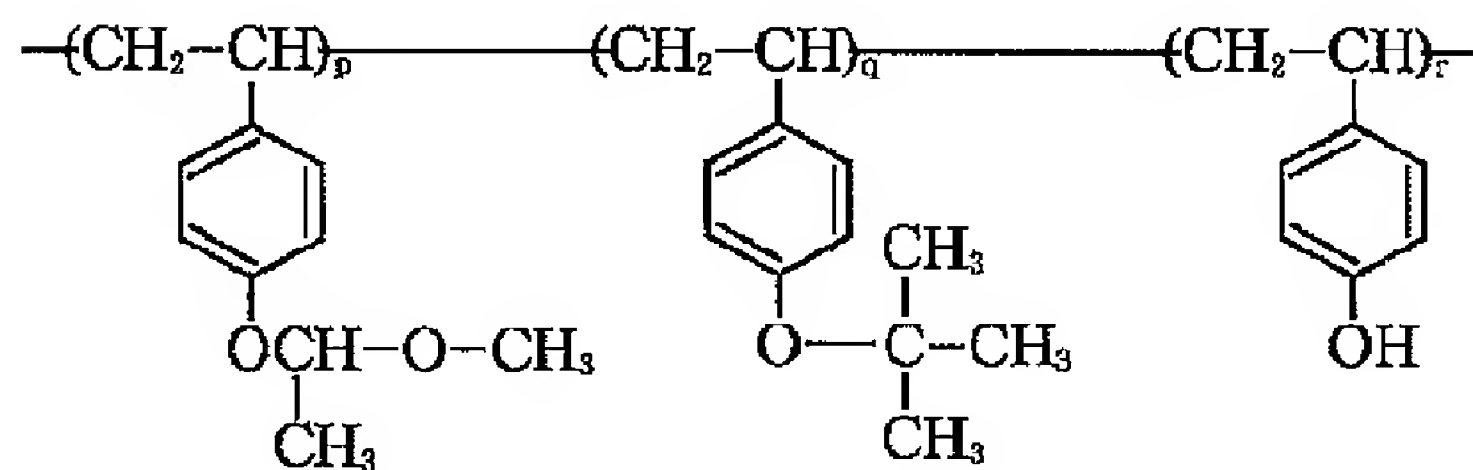
[0095]

[Formula 20]

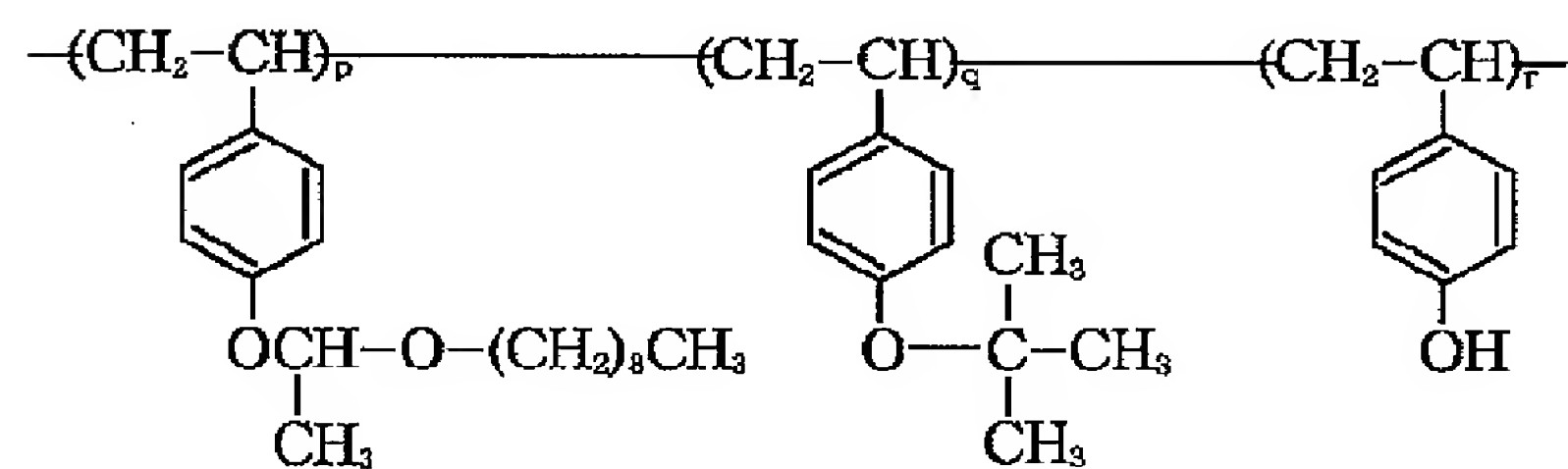
Poly1, 4



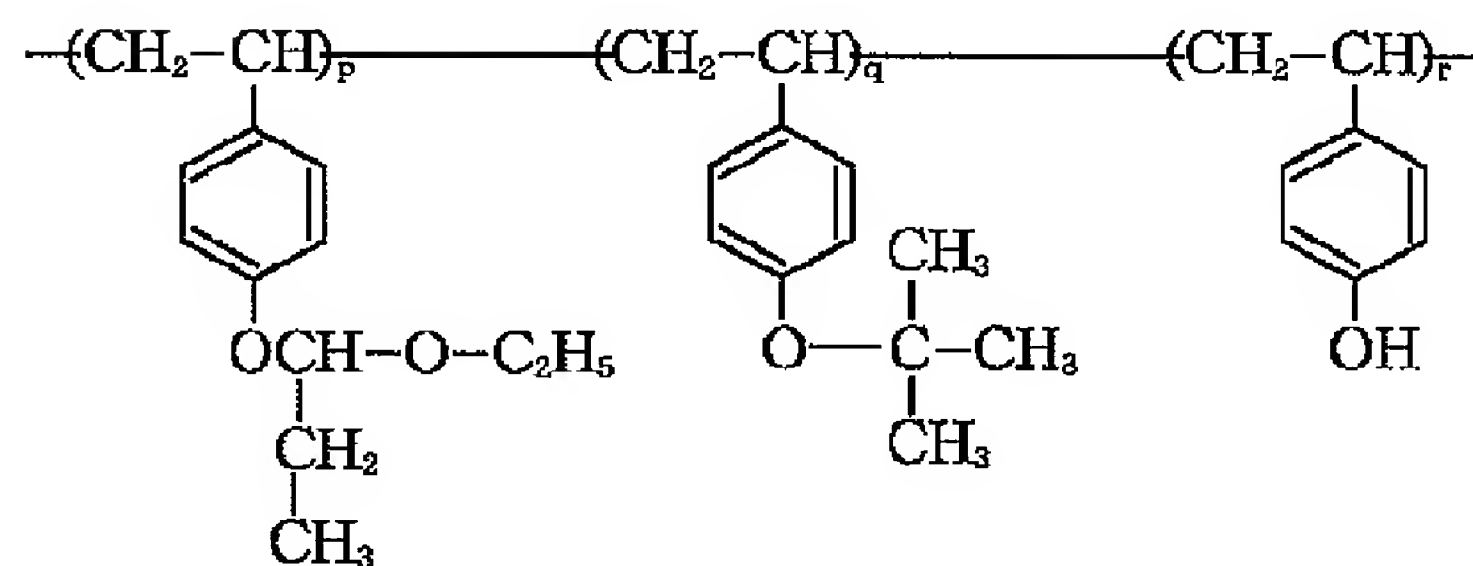
Poly2



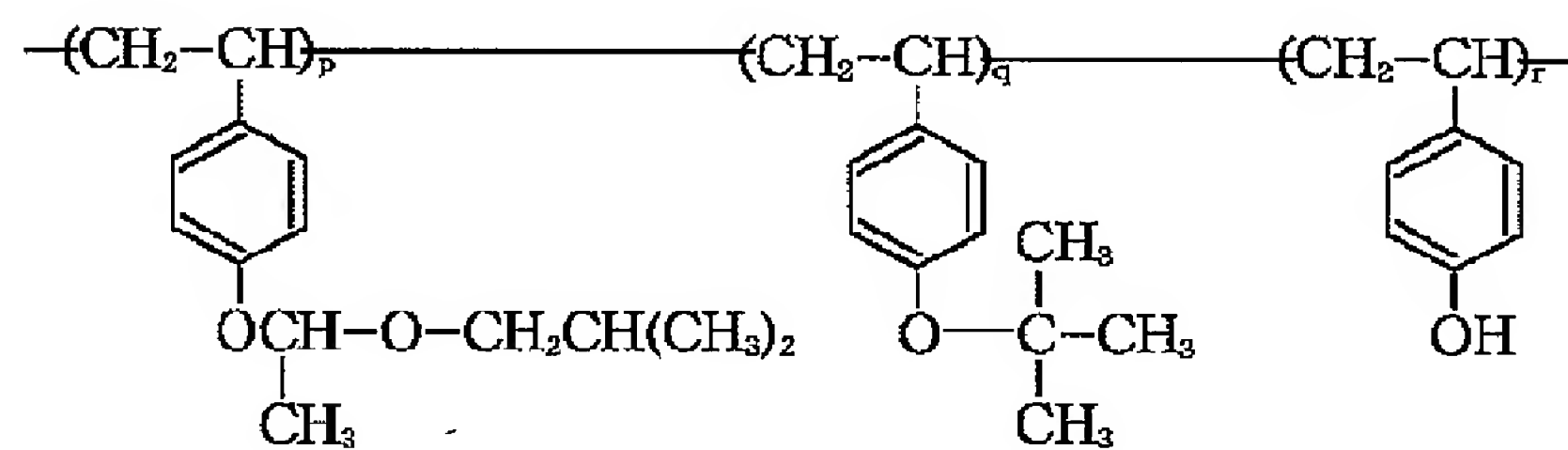
Poly3, 6



Poly5



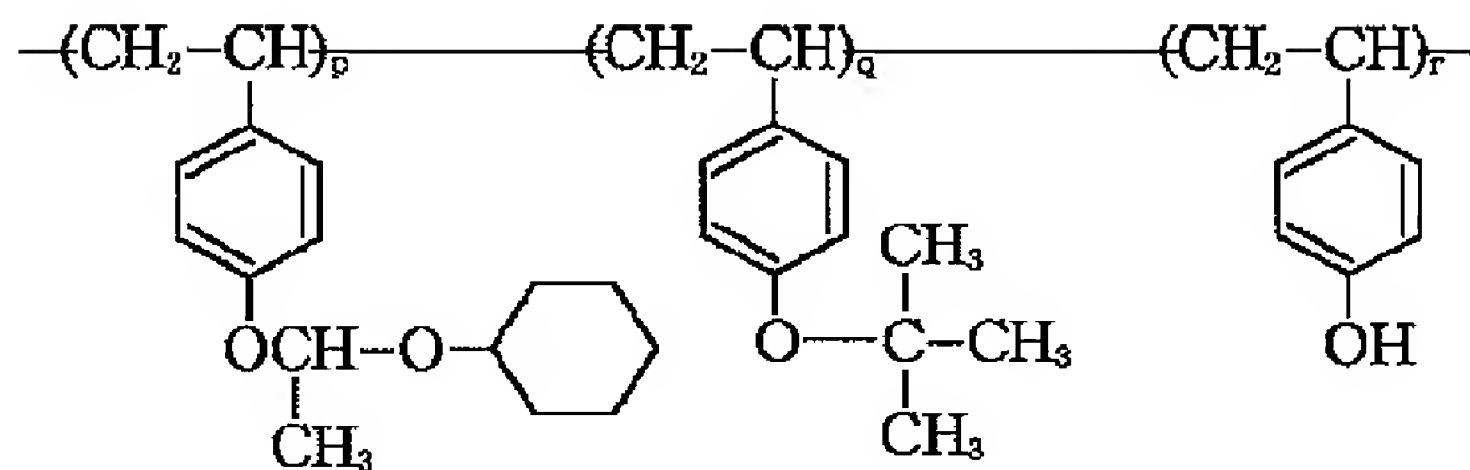
Poly7



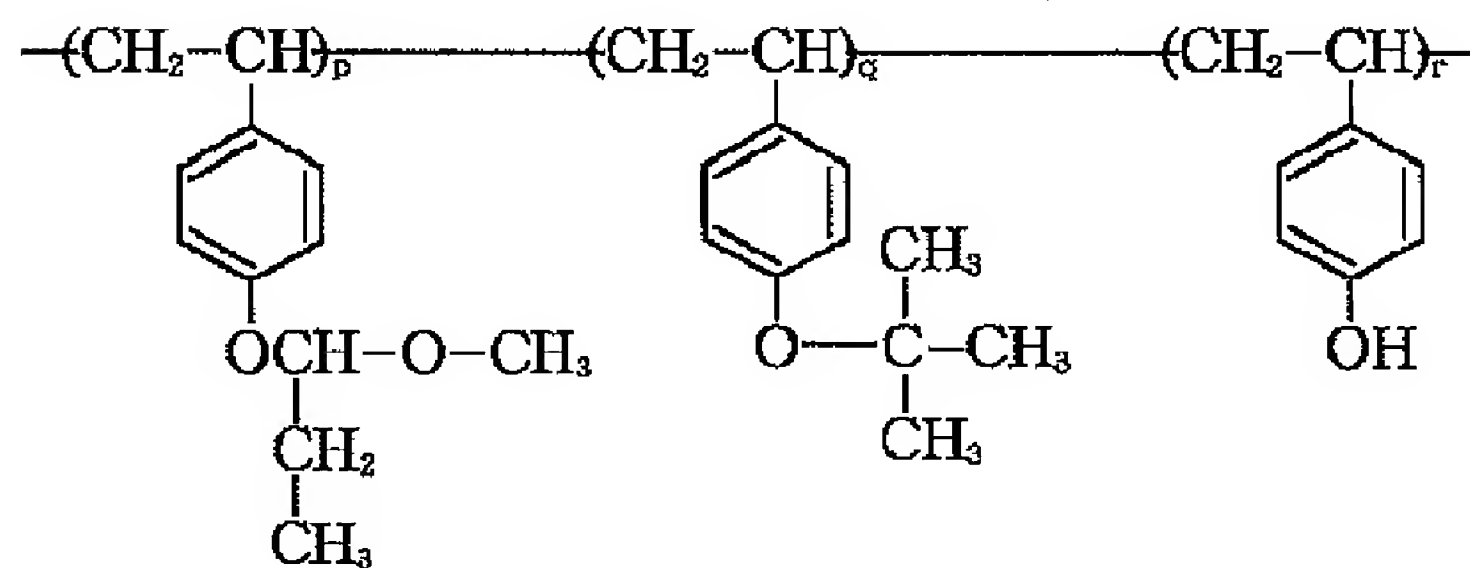
[0096]

[Formula 21]

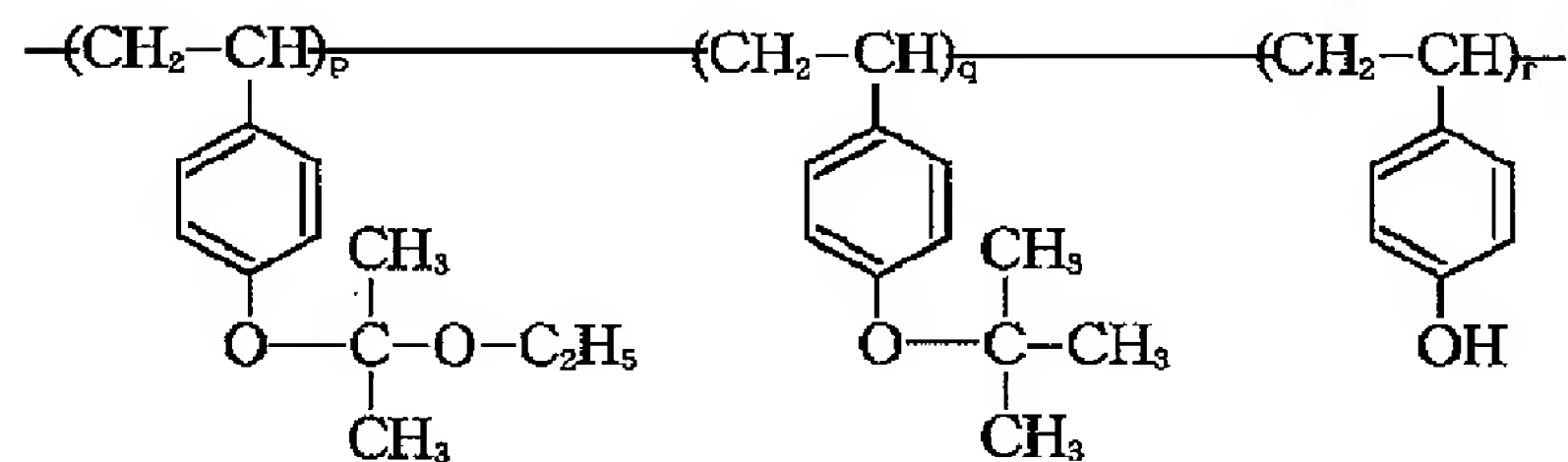
Poly8



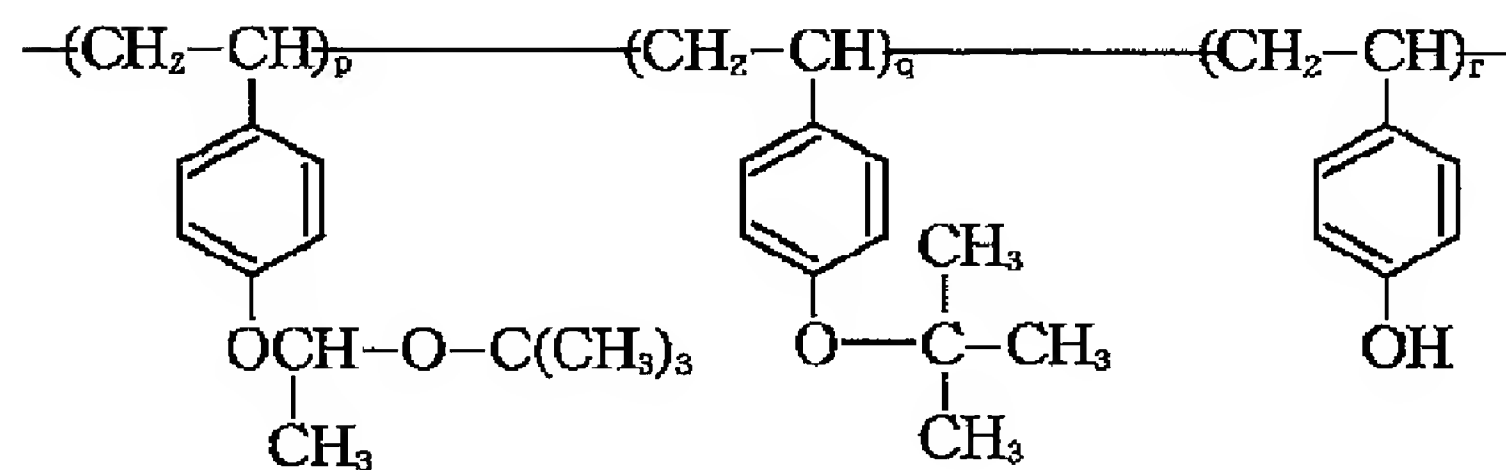
Poly9



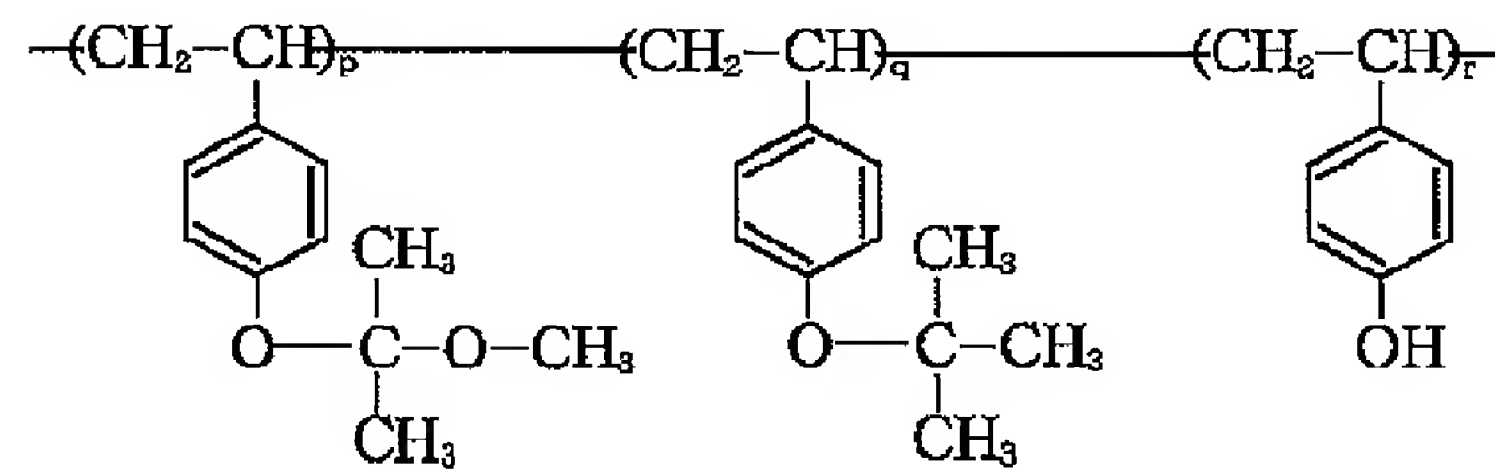
Poly10



Poly11



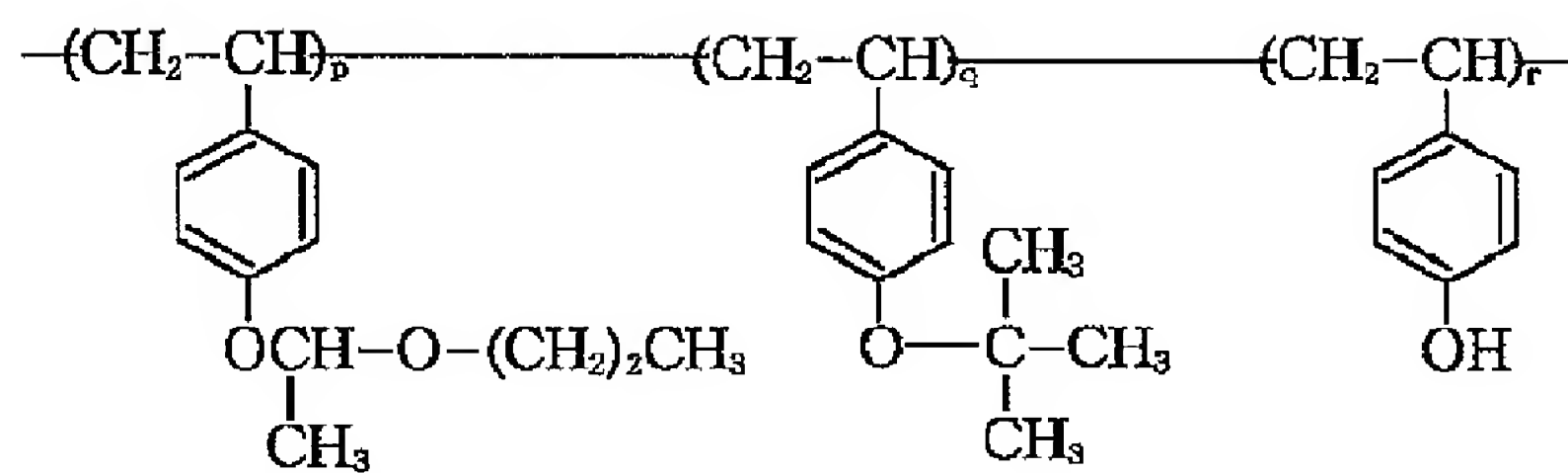
Poly12



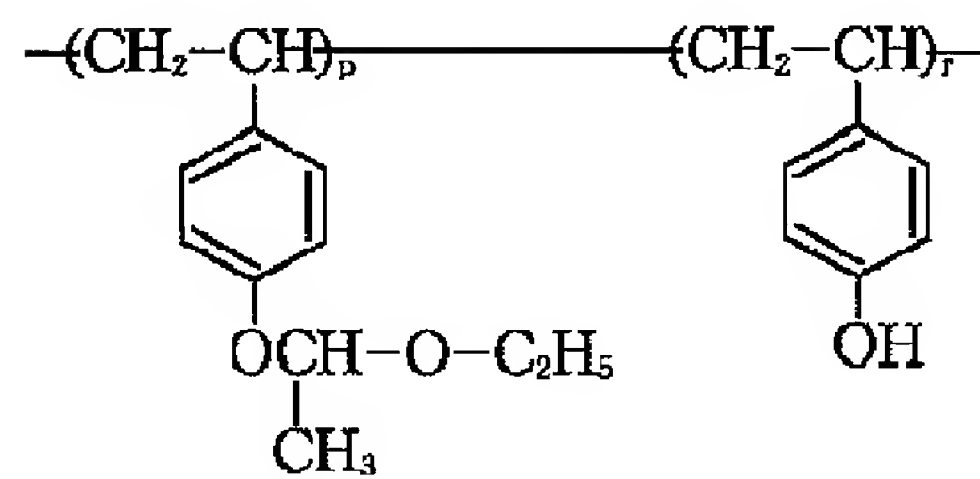
[0097]

[Formula 22]

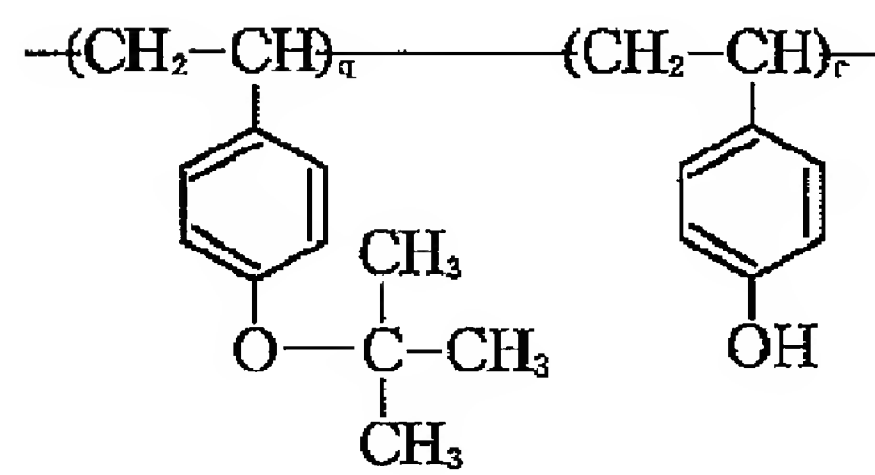
Poly13



Poly14



Poly15



[0098]

[Table 1]

合成例	組 成 比			重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
	p	q	r		
1 Poly1	0.30	0.10	0.60	14500	2.30
2 Poly2	0.32	0.04	0.64	13000	2.30
3 Poly3	0.20	0.10	0.70	14500	2.20
4 Poly4	0.24	0.10	0.66	11000	1.08
5 Poly5	0.22	0.10	0.68	13000	1.08
6 Poly6	0.20	0.15	0.65	12500	1.10
7 Poly7	0.21	0.07	0.72	11000	1.08
8 Poly8	0.18	0.07	0.75	12500	1.10
9 Poly9	0.23	0.10	0.67	10000	1.10
10 Poly10	0.32	0.05	0.63	12100	1.09
11 Poly11	0.21	0.10	0.69	14000	1.08
12 Poly12	0.35	0.04	0.61	12100	1.10
13 Poly13	0.19	0.15	0.66	13500	1.08
14 Poly14	0.35	—	0.65	12200	1.10
15 Poly15	—	0.18	0.72	13000	1.08

[0099][An example and a comparative example] The acid generator which uses the polymer 13 (Poly13) as base resin from the polymer 1 (Poly1) obtained in the above-mentioned synthetic example, and is shown by (PAG8) from a following formula (PAG1). The dissolution controlling agent and another dissolution controlling agent which are shown by (DRR4) and (DRR1') to (DRR8') from the following formula (DRR1) obtained by introducing an acid labile group into the compound which has a phenolic hydroxyl group like base resin, A basic compound by the presentation shown in Tables 2-4 Diethylene glycol dimethyl ether (DGLM), Ethyl lactate (EL) / butyl acetate (BA), propylene glycol monomethyl acetate (PGMMA), Resist liquid was prepared, respectively by dissolving in propylene glycol monoethyl acetate (PGMEA), preparing a resist material, and filtering each material with the 0.2-micrometer filter made from Teflon further.

[0100]Resist liquid was prepared like the above for comparison, using the polymer shown by the above-mentioned rational formula (Poly14) and (Poly15) as shown in

Table 4 as base resin.

[0101] Spin coating of the obtained resist liquid was carried out to up to the silicon wafer, and it applied to a thickness of 0.8 micrometer. Subsequently, bake of this silicon wafer was carried out for 120 seconds at 100 °C using the hot plate. When this was exposed using the excimer laser stepper (NIKON CORP., NSR-2005EX8A, NA=0.5), bake was performed for 60 seconds at 90 °C and negatives were developed in the solution of 2.38% of tetramethylammonium hydroxide, the pattern of the positive type was able to be obtained. The obtained resist pattern was evaluated as follows. A result is shown in Tables 2-4.

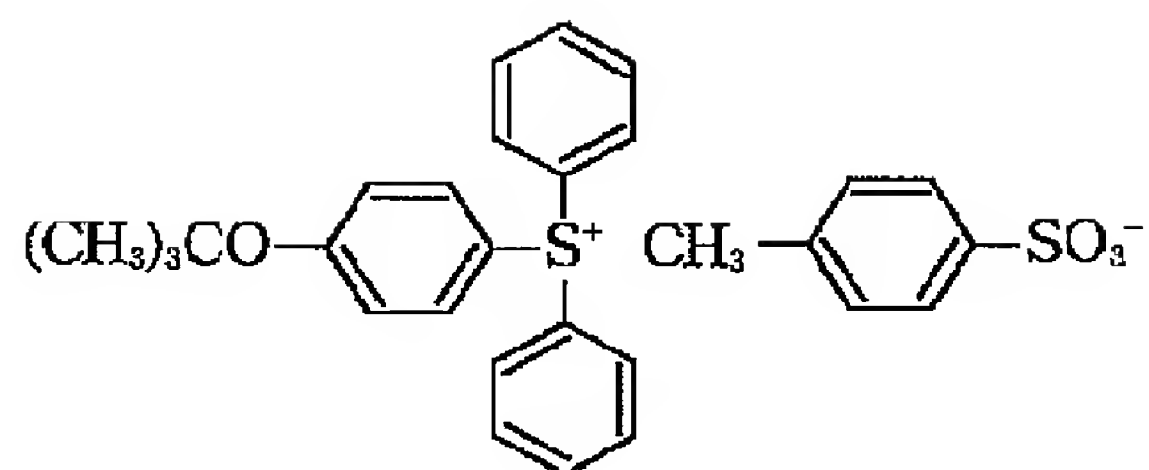
Valuation method: It asked for sensitivity (Eth) first. Next, minimum line width of the separated line and space in this light exposure was made into the resolution of evaluation resist by making into an optimum light exposure (Eop) the light exposure which resolves a 0.35-micrometer line and space by 1:1. The shape of the resolved resist pattern was observed using the scanning electron microscope.

[0102] Unevenness (edge roughness) of a 0.25-micrometer line and space was measured with the scanning electron microscope.

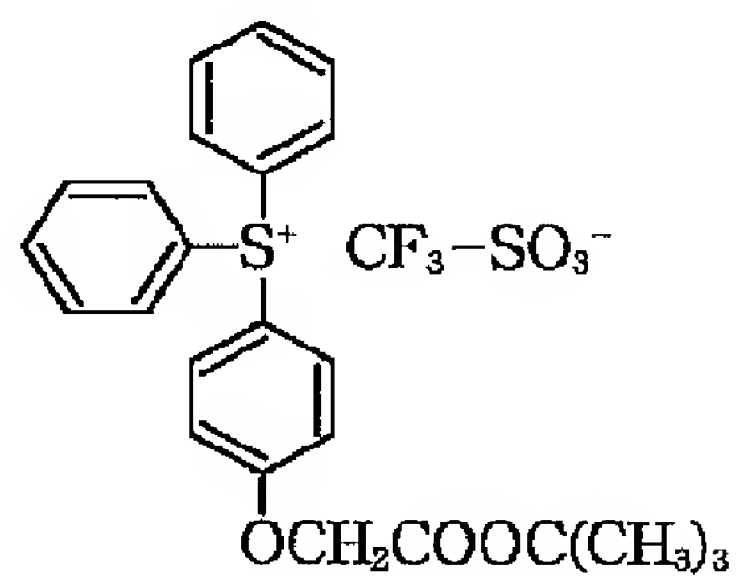
[0103] It was checked that the pattern where the chemically amplified positive resist material of this invention has good sensitivity and high resolution and which does not have unevenness from the result of Tables 2-4 (edge roughness is small) can be obtained.

[0104]

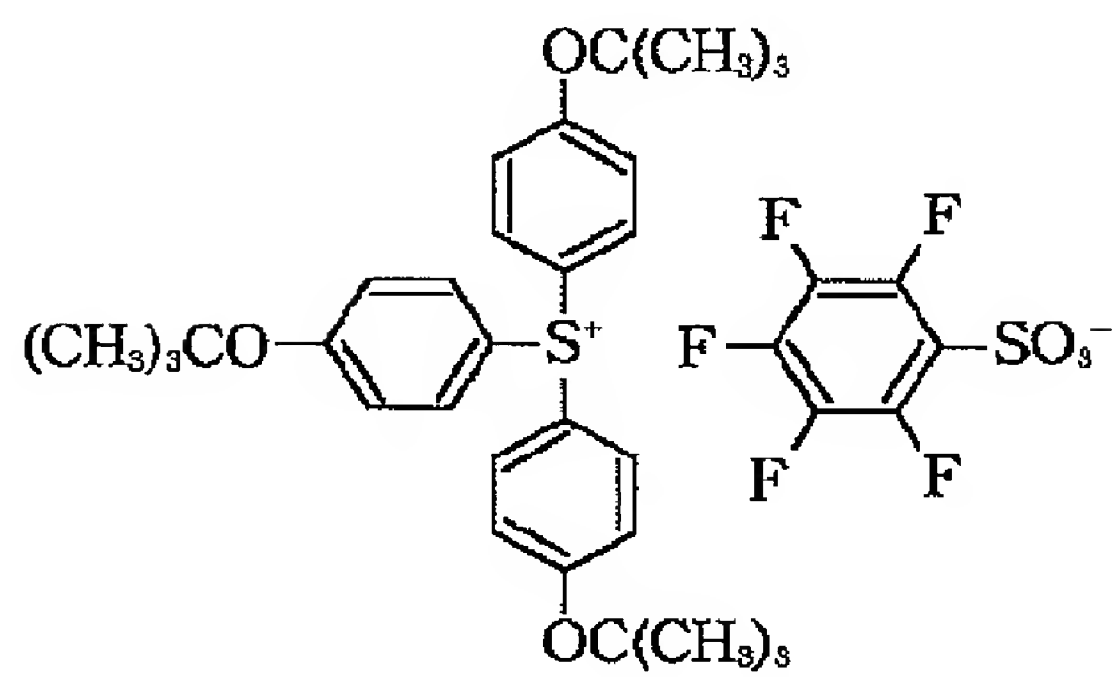
[Formula 23]



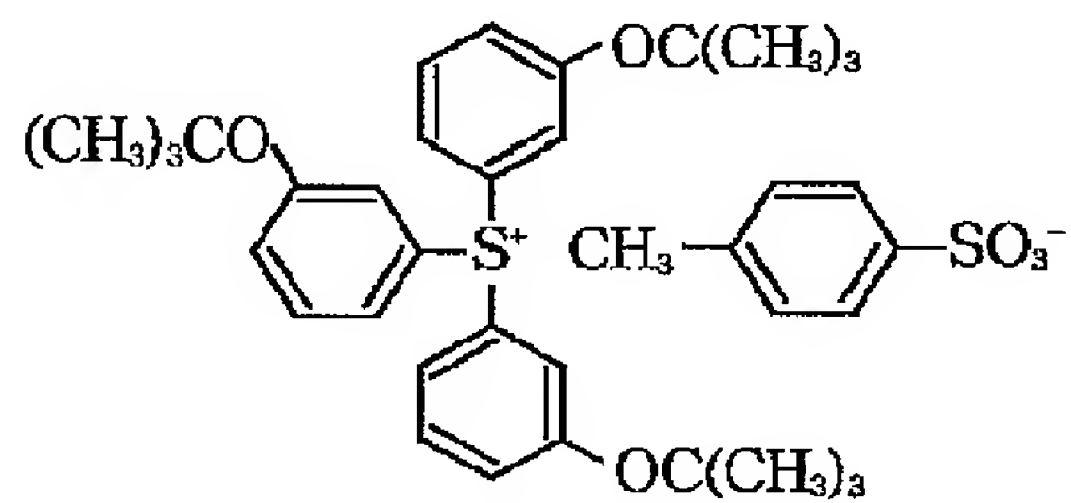
PAG1



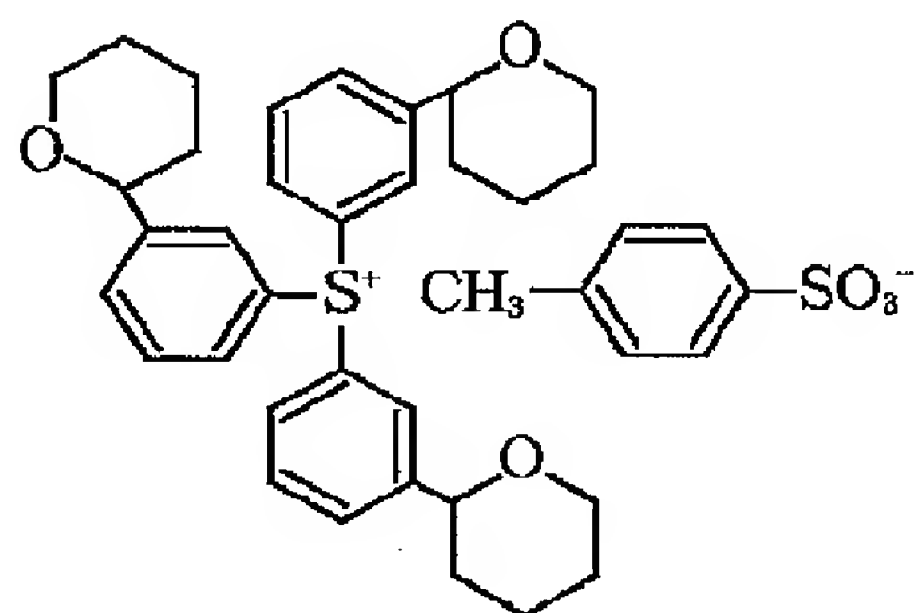
PAG2



PAG3



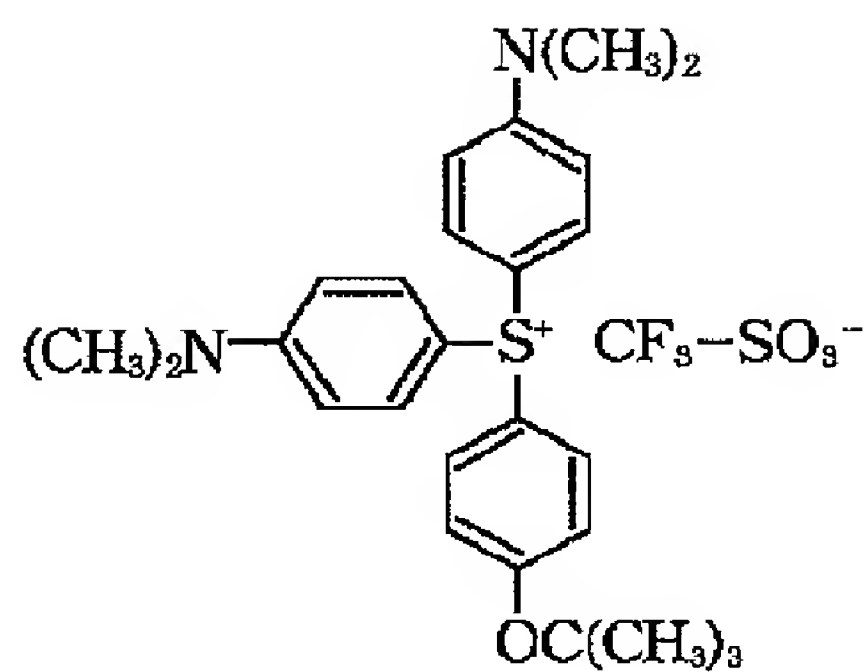
PAG4



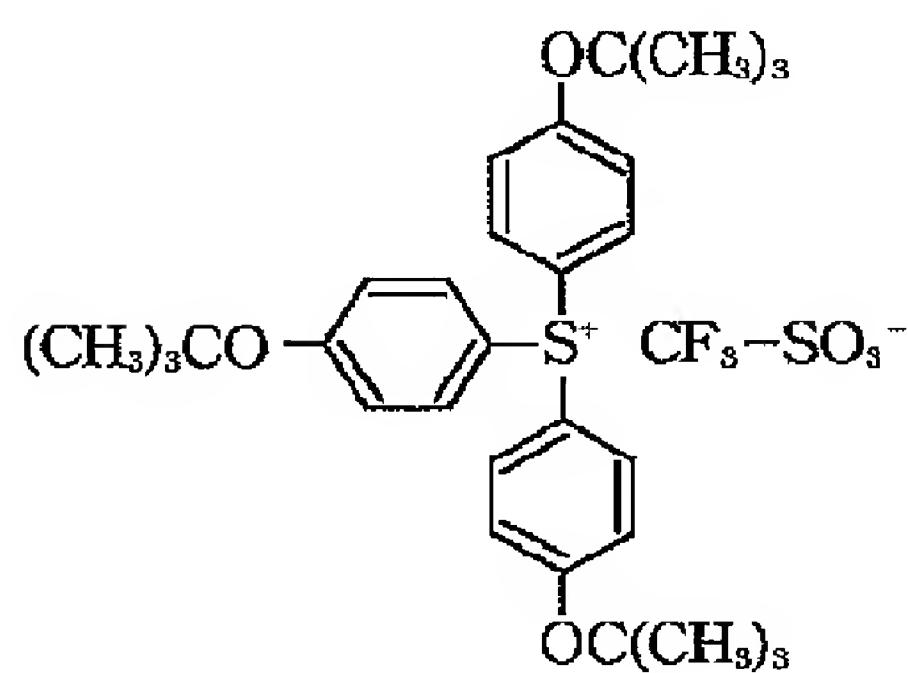
PAG5

[0105]

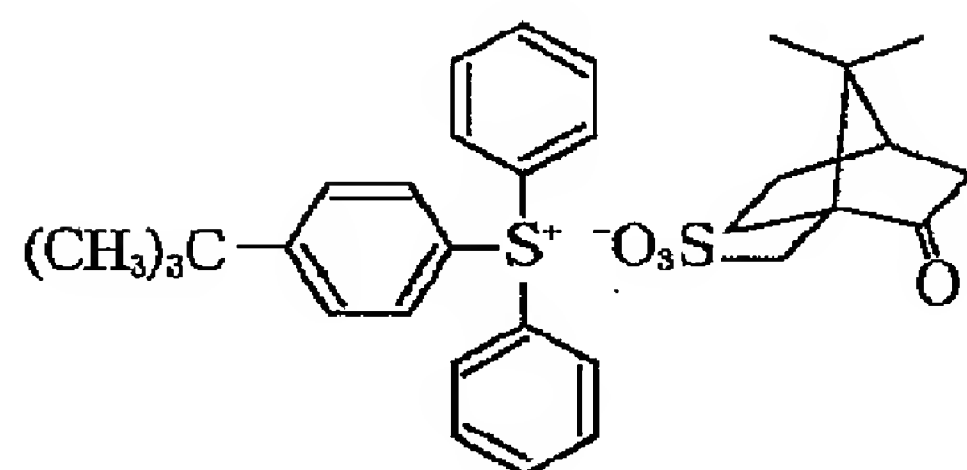
[Formula 24]



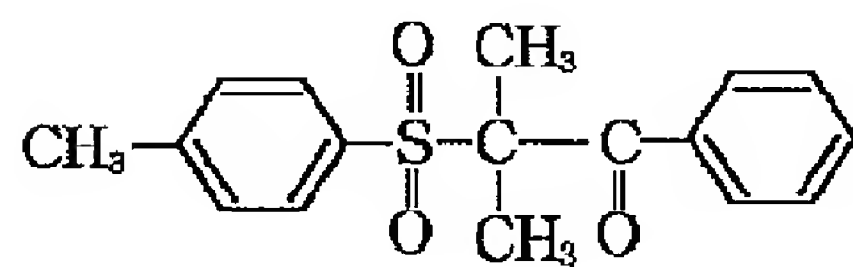
PAG6



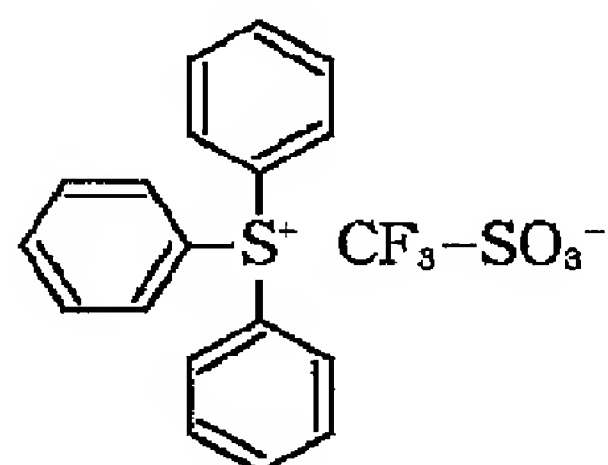
PAG7



PAG8



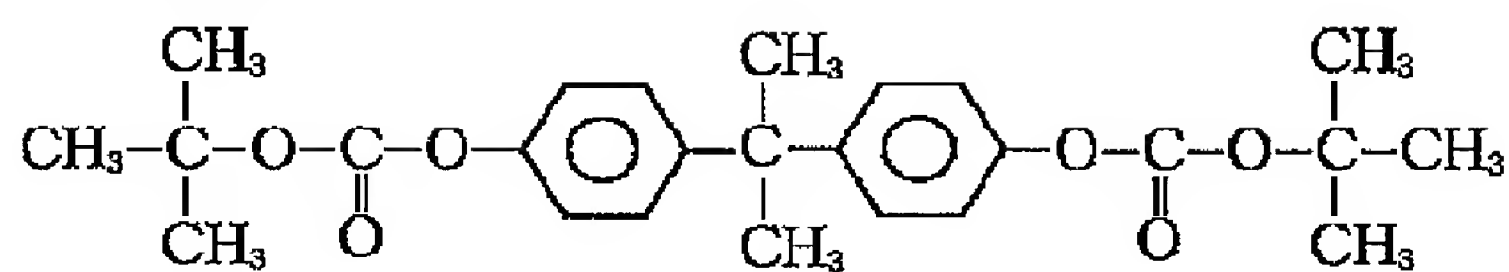
PAG9



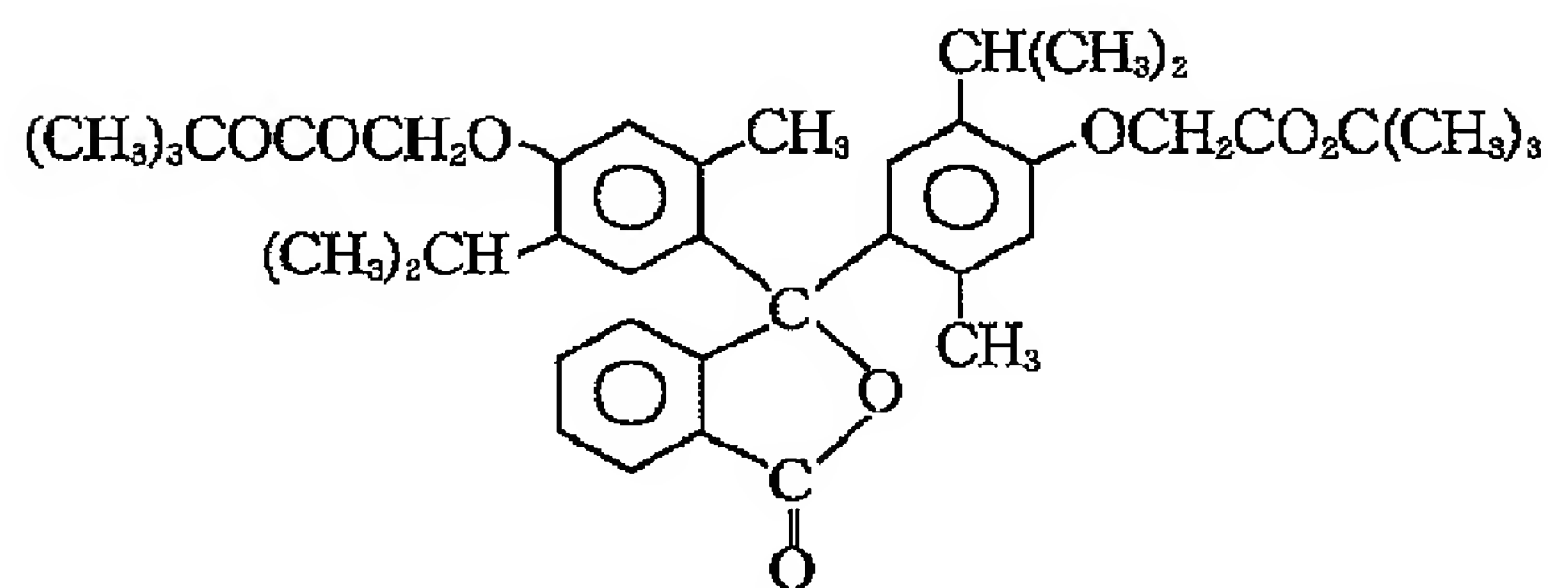
PAG10

[0106]

[Formula 25]



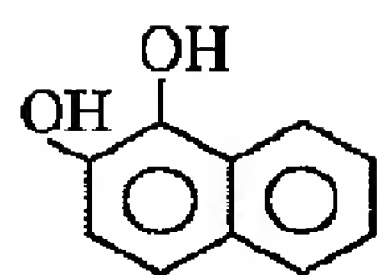
DRR1



DRR2

[0107]

[Formula 26]

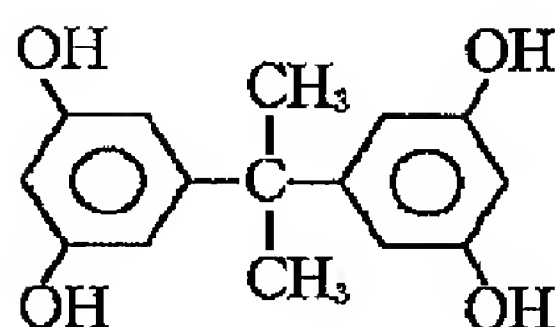


DRR3

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

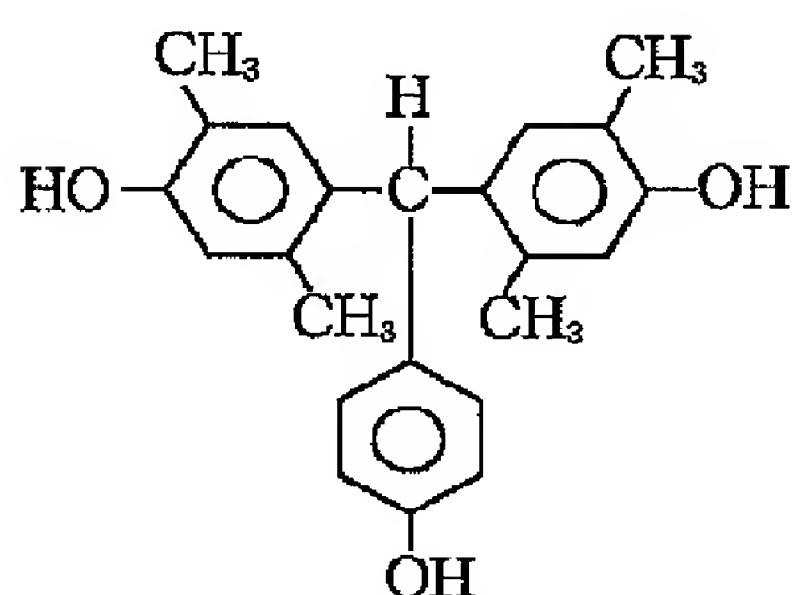


DRR4

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率75%

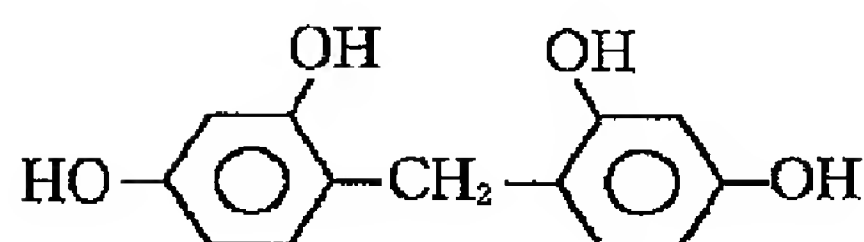


DRR5

酸不安定基：

tert-ブチル基

平均置換率33%

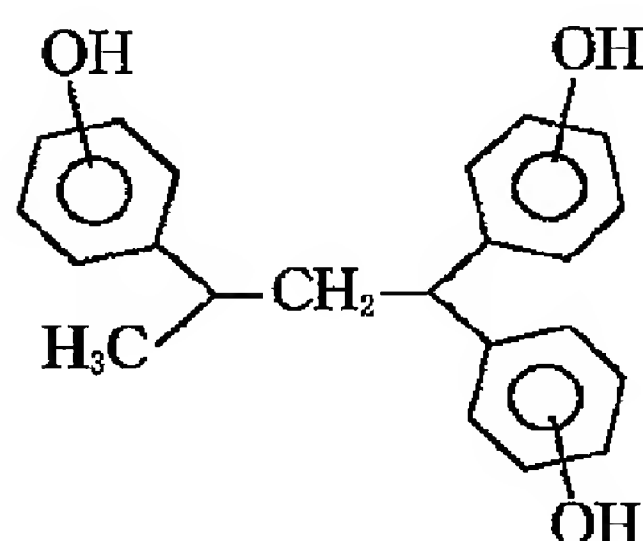


DRR6

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

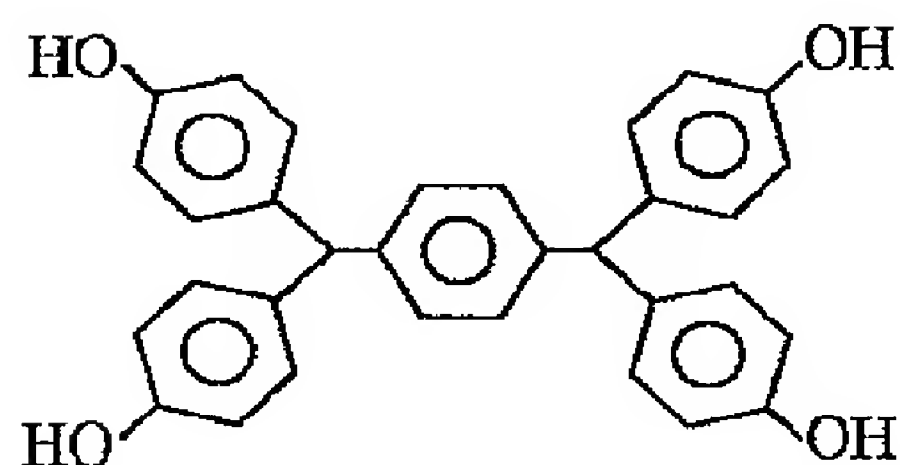


DRR7

酸不安定基：

テトラヒドロピラニル基

平均置換率66%



DRR8

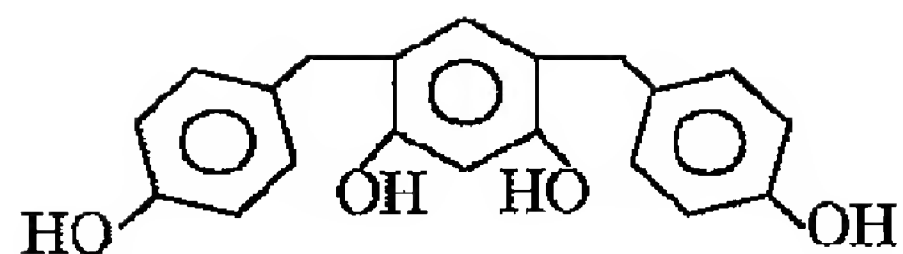
酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

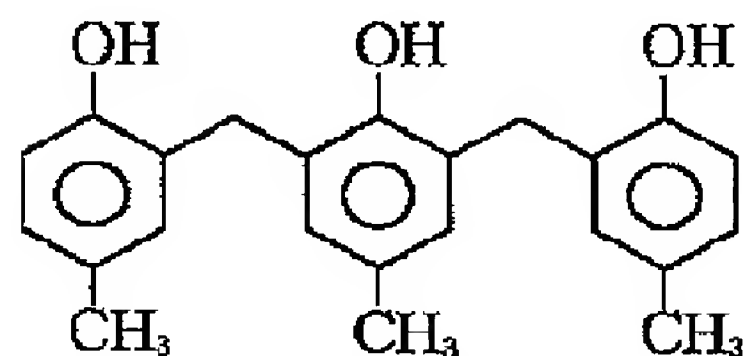
[0108]

[Formula 27]



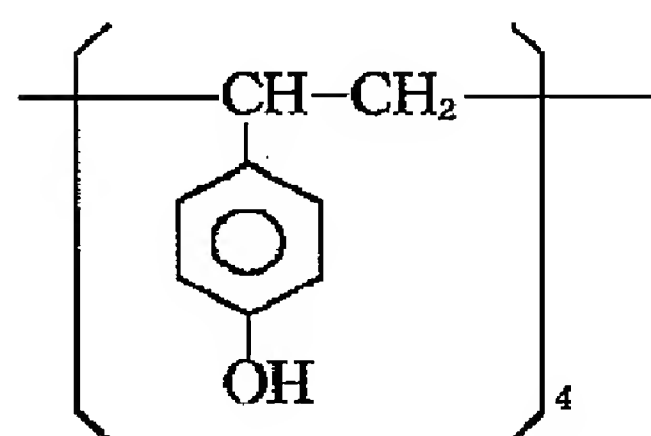
DRR9

酸不安定基：
エトキシエチル基
平均置換率50%



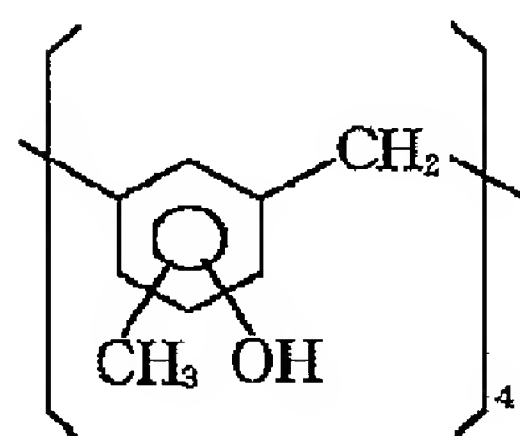
DRR10

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率33%



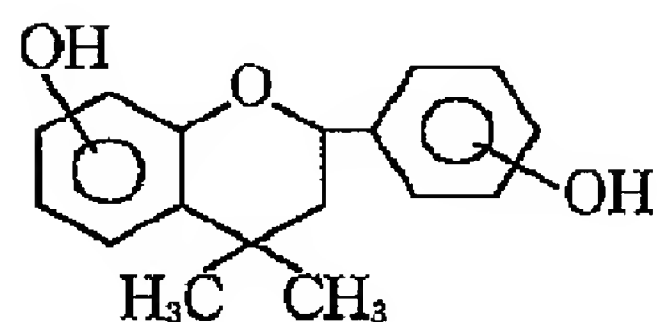
DRR11

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%



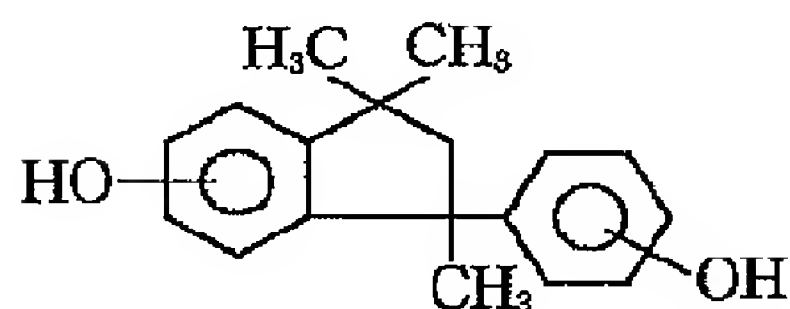
DRR12

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%



DRR13

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%

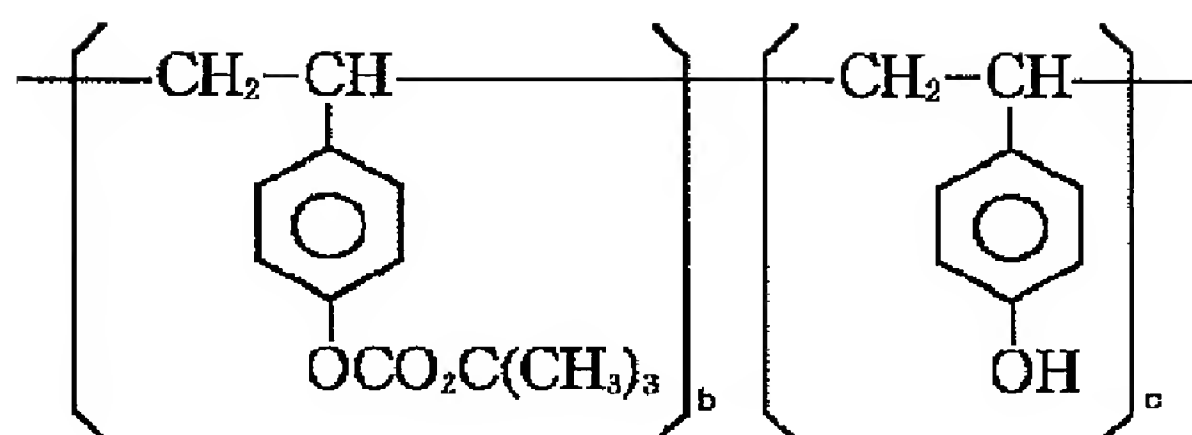


DRR14

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%

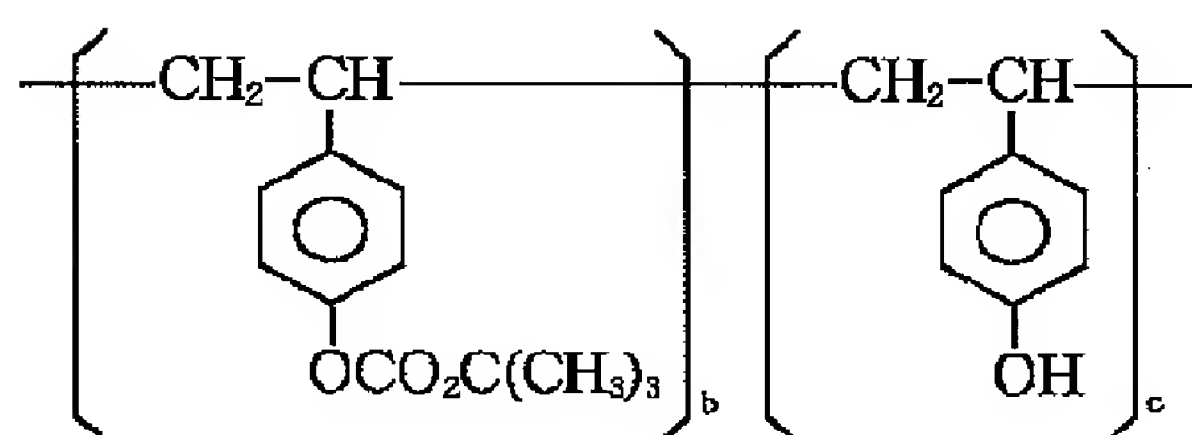
[0109]

[Formula 28]



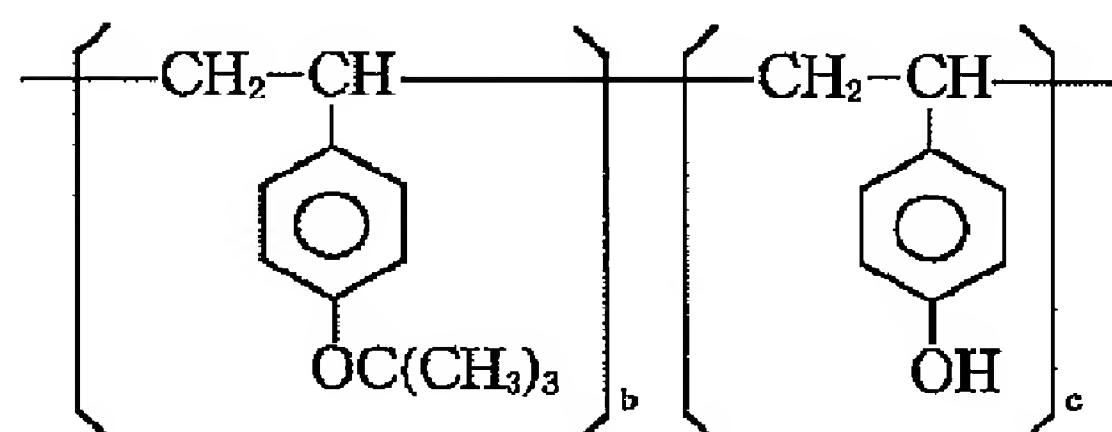
DRR1'

$b/(b+c)=0.2$
重量平均分子量 2,500



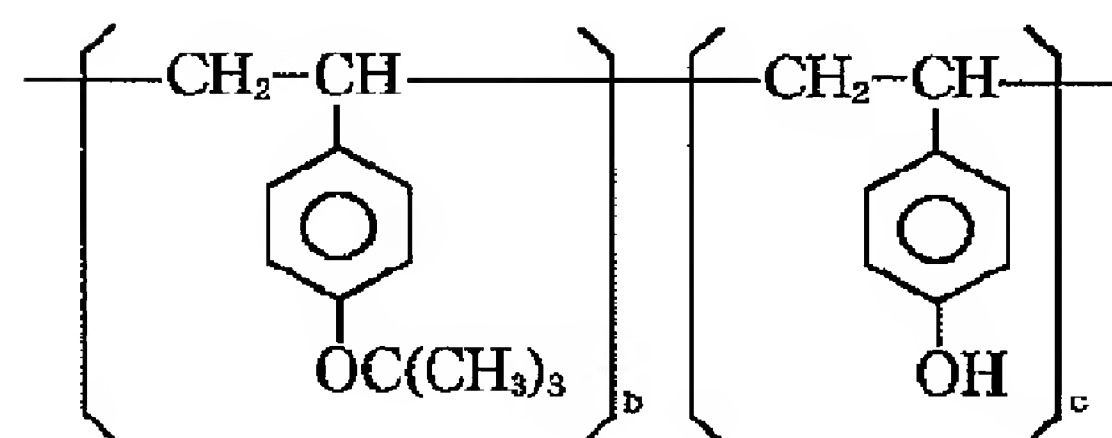
DRR2'

$b/(b+c)=0.05$
重量平均分子量 3,000



DRR3'

$b/(b+c)=0.02$
重量平均分子量 2,500

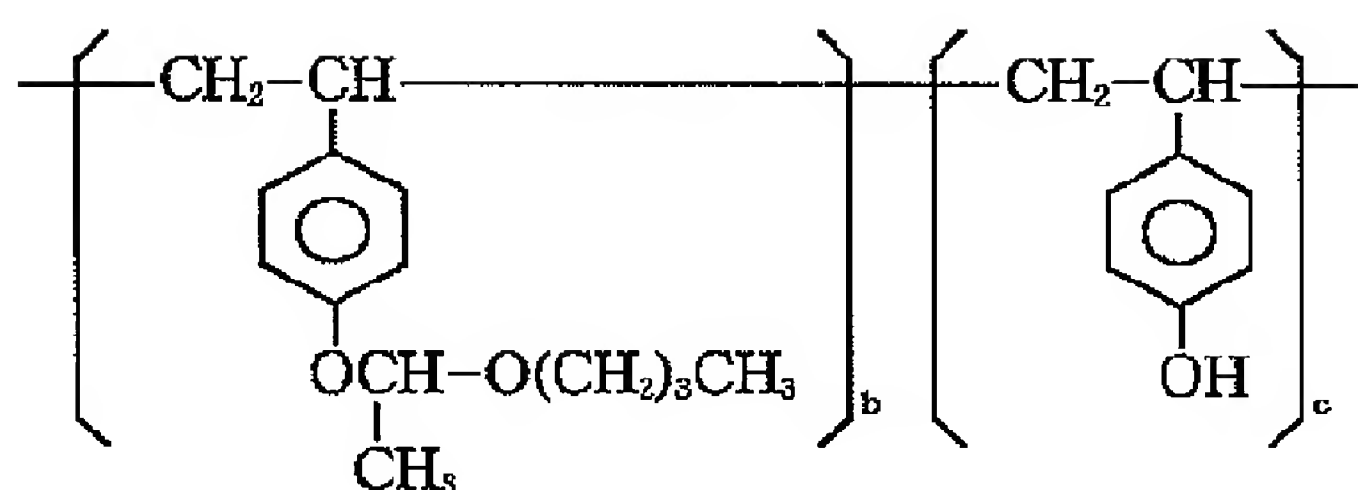


DRR4'

$b/(b+c)=0.05$
重量平均分子量 3,000

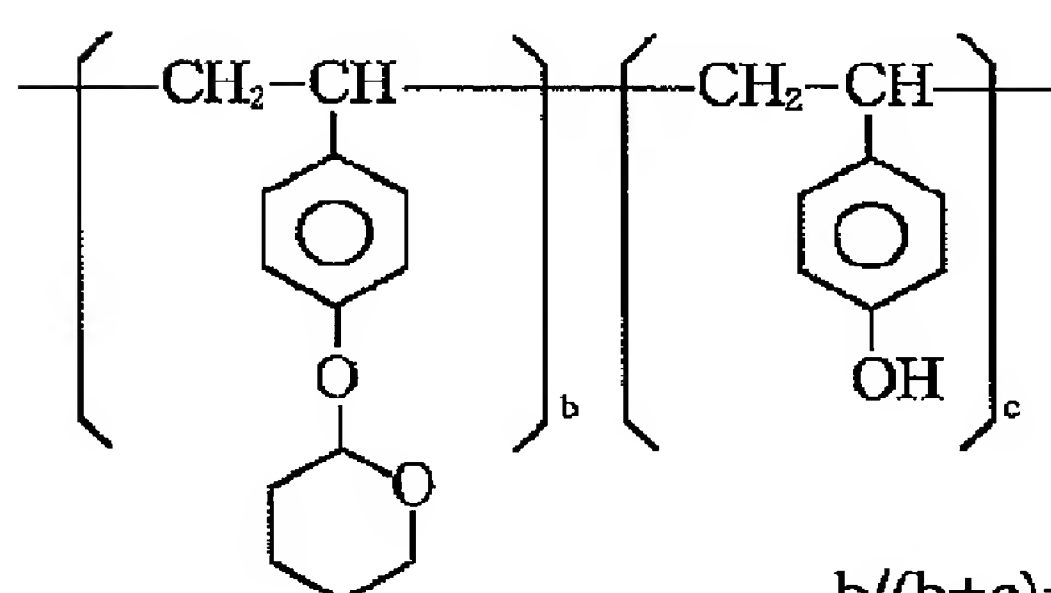
[0110]

[Formula 29]



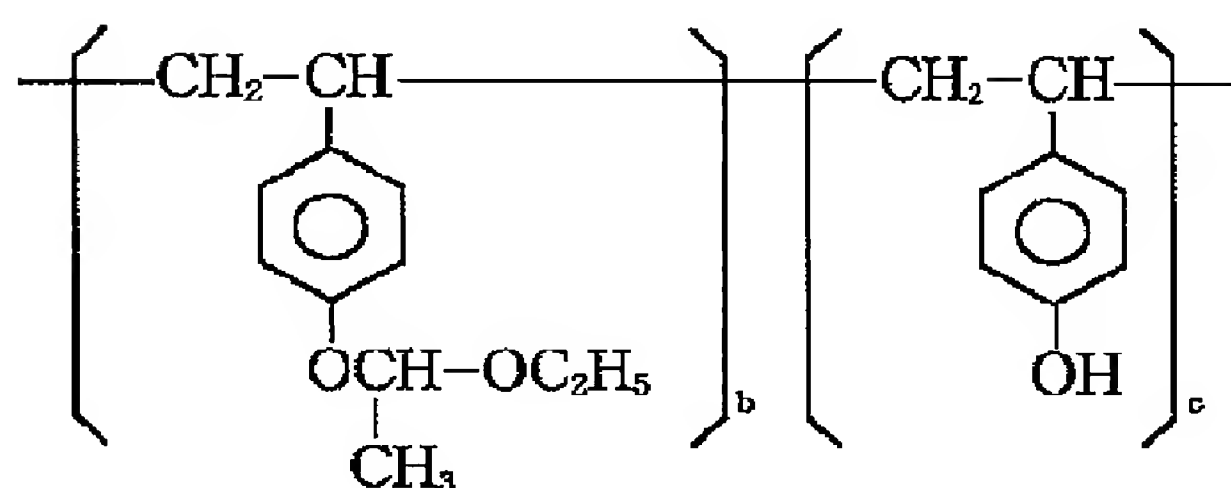
DRR5'

$b/(b+c)=0.3$
重量平均分子量 8,000



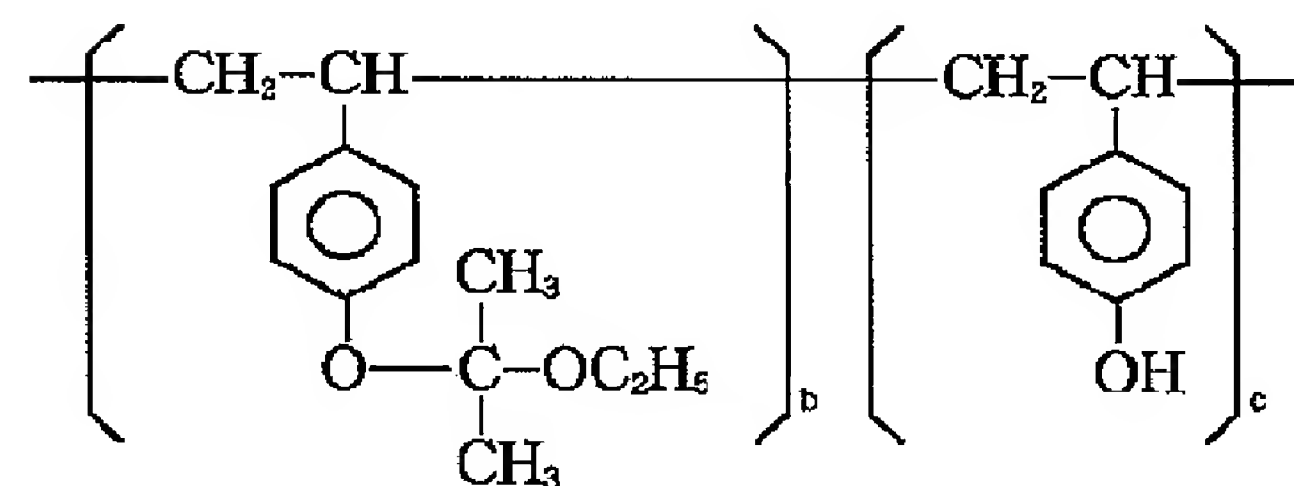
DRR6'

$b/(b+c)=0.08$
重量平均分子量 8,000



DRR7'

$b/(b+c)=0.09$
重量平均分子量 1,500



DRR8'

$b/(b+c)=0.4$
重量平均分子量 2,000

[0111]

[Table 2]

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕						感 度 :Eop (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラ フネス (nm)
	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒				
1	Poly1 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	—	PGMEA (300)	15	0.24	9
2	Poly2 (80)	PAG2 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (4)	—	PGMEA (300)	20	0.24	6
3	Poly3 (80)	PAG7 (4)	DRR3 (16)	—	—	PGMEA (300)	25	0.24	9
4	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR4 (16)	—	—	PGMEA (300)	10	0.22	9
5	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR5 (16)	—	—	PGMEA (300)	8	0.22	9
6	Poly6 (80)	PAG7 (4)	DRR6 (16)	—	—	DGLM (300)	9	0.22	9
7	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR7 (16)	DRR1' (4)	—	EL/BA (300)	13	0.22	6
8	Poly8 (80)	PAG2 (4)	DRR8 (16)	DRR2' (4)	—	PGMEA (300)	15	0.22	7
9	Poly9 (80)	PAG7 (4)	DRR9 (16)	DRR3' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22	6
10	Poly10 (80)	PAG1 (4)	DRR10 (16)	DRR4' (4)	—	DGLM (300)	10	0.22	6
11	Poly11 (80)	PAG3 (4)	DRR11 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	14	0.22	6
12	Poly12 (80)	PAG1 (4)	DRR12 (16)	DRR6' (4)	—	DGLM (300)	14	0.22	7
13	Poly13 (80)	PAG1 (4)	DRR13 (16)	DRR7' (4)	—	DGLM (300)	10	0.22	6
14	Poly4 (80)	PAG2 (4)	DRR14 (16)	DRR8' (4)	—	DGLM (300)	15	0.22	6
15	Poly4 (80)	PAG4 (4)	DRR1 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22	7
16	Poly4 (80)	PAG5 (4)	DRR1 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	23	0.22	7
17	Poly4 (80)	PAG6 (0.5) PAG1 (3.5)	DRR1 (16)	DRR1' (4)	—	DGLM (300)	21	0.22	7
18	Poly5 (80)	PAG7 (4)	DRR2 (16)	DRR2' (4)	—	DGLM (300)	22	0.22	6
19	Poly5 (80)	PAG8 (4)	DRR2 (8) DRR8 (8)	DRR3' (4)	—	PGMMA (300)	15	0.22	6
20	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (2) DRR5' (2)	—	PGMMA (300)	13	0.22	6

[0112]

[Table 3]

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感 度 :Eop (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラ フネス (nm)	
	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒				
21	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR1 (16)	DRR5' (4)	エチレン ジアミン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.22	5
22	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	DRR7' (4)	ジメチル エチレン ジアミン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.24	4
23	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR1 (16)	—	トリエチル アミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	5
24	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	メチルエチル プロピル アミン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	5
25	Poly7 (80)	PAG1 (3.5)	DRR1 (16)	—	アニリン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
26	Poly5 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	ピペリジン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
27	Poly5 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	N-メチル ピロリドン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
28	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16) DRR14 (4)	—	プリン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	5
29	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	アラニン (0.2)	PGMEA (300)	14	0.22	5
30	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	ピリジンスル ホン酸 (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
31	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	2-ヒドロキ シピリジン (0.2)	PGMEA (300)	13	0.22	5
32	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (2) DRR5' (2)	2-アミノ -p-クレ ゾール (0.2)	PGMEA (300)	18	0.22	5
33	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (4)	トリエタノ ールアミン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	5
34	Poly4 (80)	PAG1 (3.5) PAG6 (0.5)	DRR2 (8) DRR5 (8)	DRR1' (4)	N,N-ジメ チルアセト アミド (0.2)	PGMEA (300)	24	0.22	6

[0113]

[Table 4]

比較例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感 度 :Eop (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラフネス (nm)	
	ベース樹脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤		塩基性化合物				溶 媒
1	Poly14 (80)	PAG9 (4)	—	—	—	PGMEA (300)	25	0.26	15
2	Poly15 (80)	PAG10 (4)	—	—	ヘキシル アミン (0.2)	PGMMA (300)	30	0.35	20
3	Poly15 (80)	PAG10 (4)	—	—	アミノチ アゾール (0.2)	PGMMA (300)	32	0.30	20

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-160246

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51)IntCl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I			技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		G 0 3 F	7/039	5 0 1	
	7/004	5 0 1			7/004	5 0 1	
		5 0 3				5 0 3	
H 0 1 L	21/027			H 0 1 L	21/30	5 0 2 R	

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平7-337899

(22) 出願日 平成7年(1995)12月1日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 昌山 潤

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

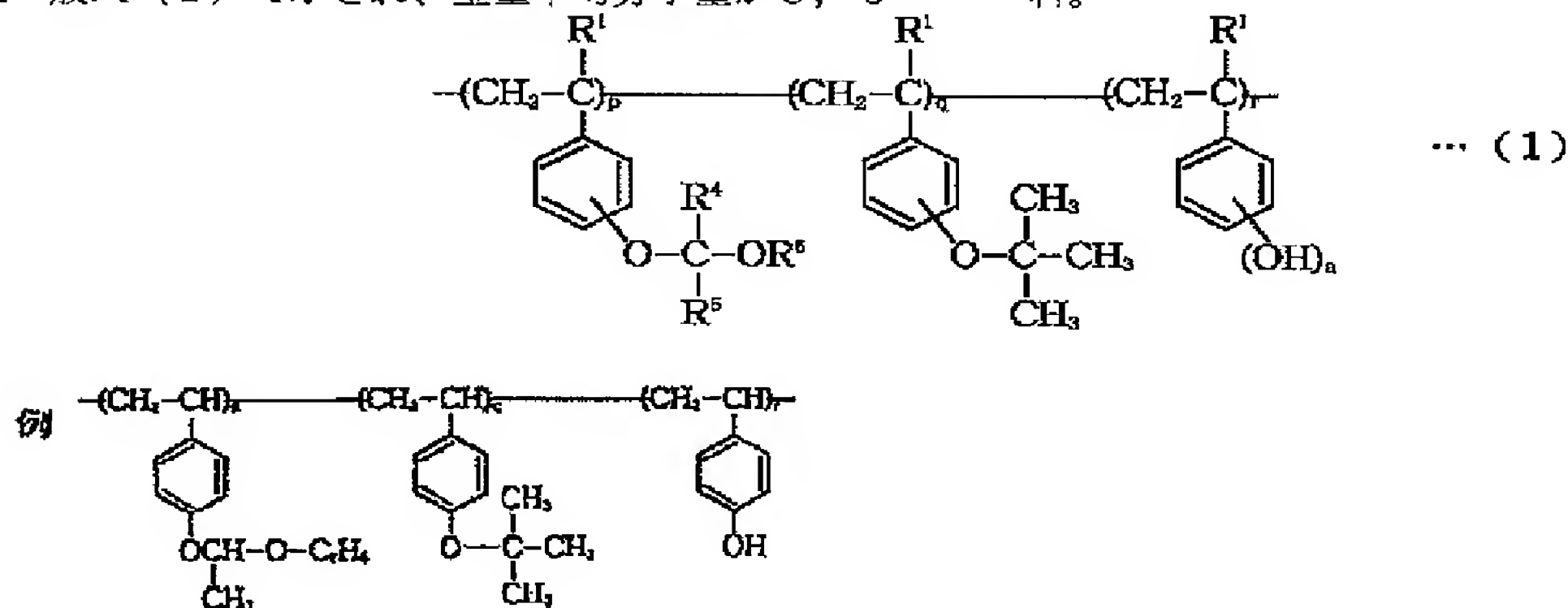
(54) 【発明の名称】 化学増幅ポジ型レジスト材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成できる、微細加工技術に適した化学増幅ポジ型レジスト材料を得る。

【解決手段】 (A) 有機溶媒、(B) ベース樹脂として下記一般式(1)で示され、重量平均分子量が3,0

00~300,000である高分子化合物、(C) 酸発生剤、(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が100~1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10~100%の割合で置換した化合物を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料。



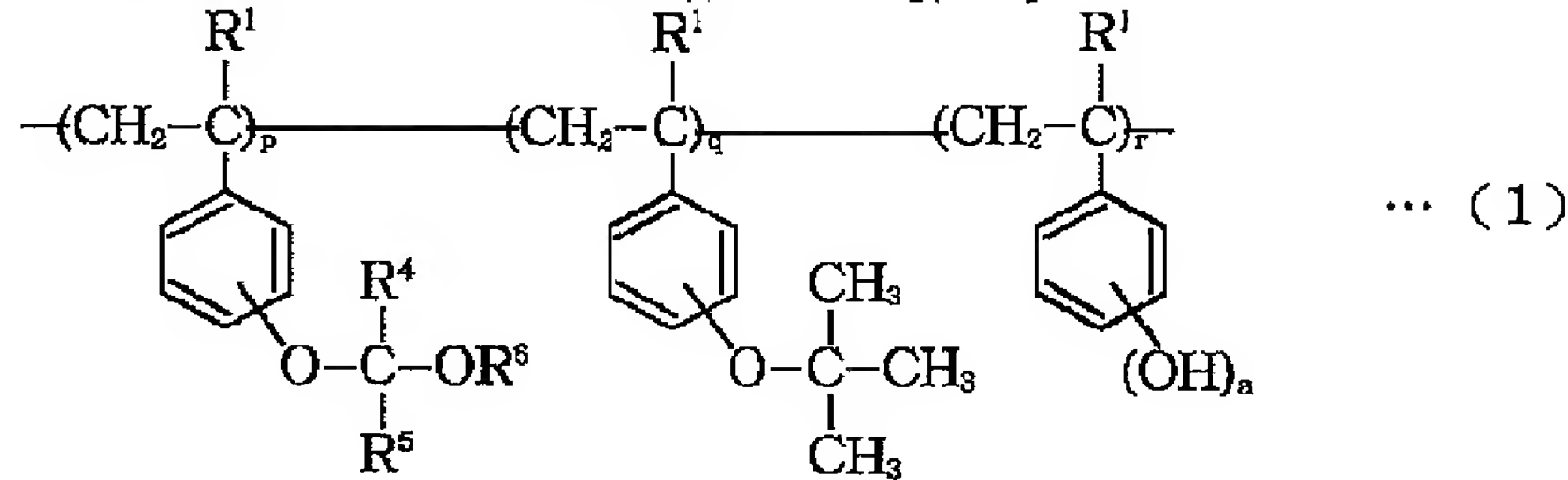
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として下記一般式 (1) で示される繰

り返し単位を有し、重量平均分子量が 3,000~30,000 である高分子化合物

【化 1】



(但し、式中 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1~6 の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 R^6 は炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 p 、 q 、 r は正数で、 $0.02 \leq p/(p+q+r) \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq q/(p+q+r) \leq 0.3$ 、 $0 < (p+q)/(p+q+r) \leq 0.8$ を満足する数である。 a は 1~3 の正数である。)

(C) 酸発生剤

(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が 100~1,000 で、かつ分子内にフェノール性水酸基を 2 つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 10~100% の割合で置換した化合物を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 2】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1 記載の高分子化合物

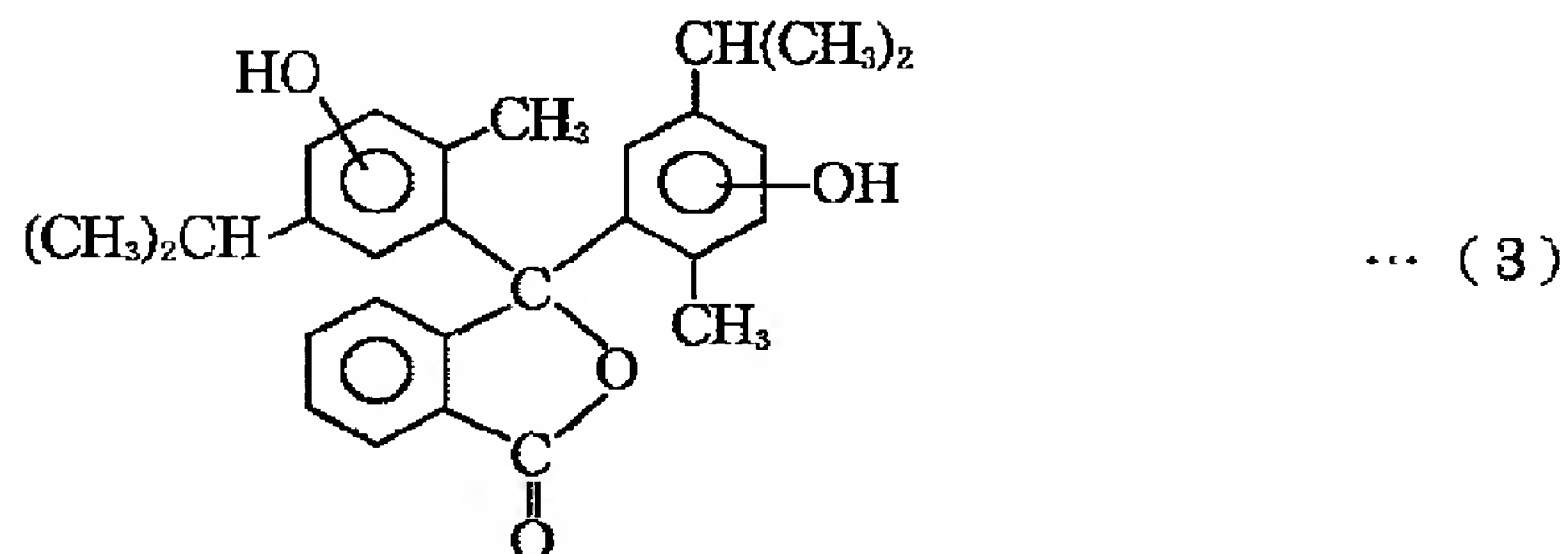
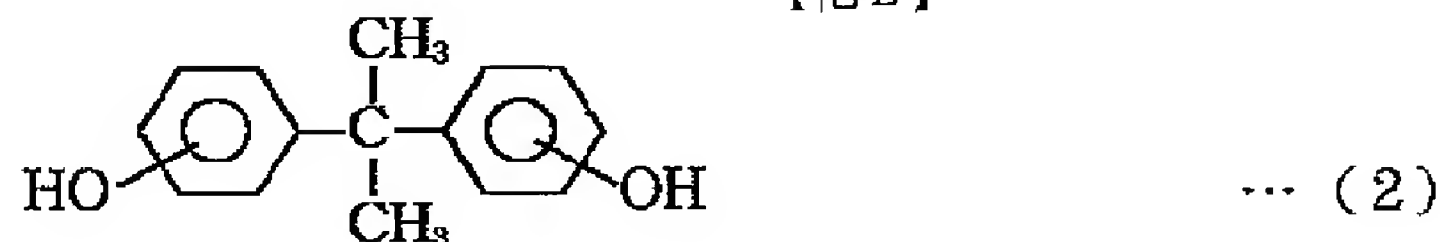
(C) 酸発生剤

(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が 100~1,000 で、かつ分子内にフェノール性水酸基を 2 つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 10~100% の割合で置換した化合物

(E) 別の溶解制御剤として重量平均分子量が 1,000 を超え 3,000 以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 0% を超え 60% 以下の割合で部分置換した化合物を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 3】 (D) 成分の溶解制御剤が下記式 (2)~(12) で示されるフェノール性水酸基を有する化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により置換したものである請求項 1 又は 2 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

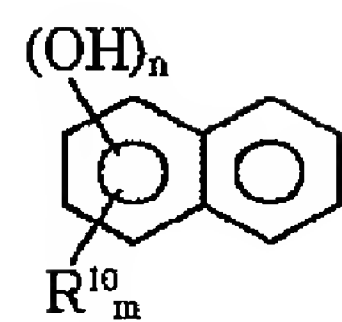
【化 2】



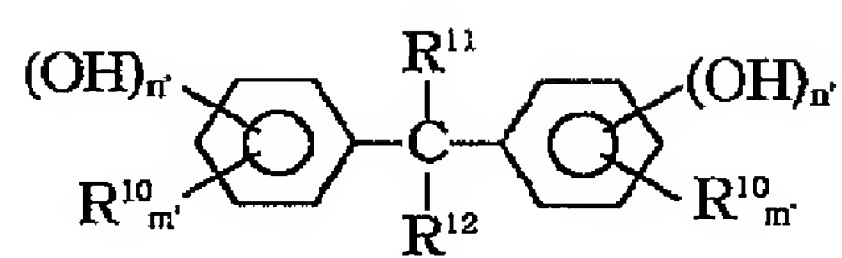
【化 3】

3

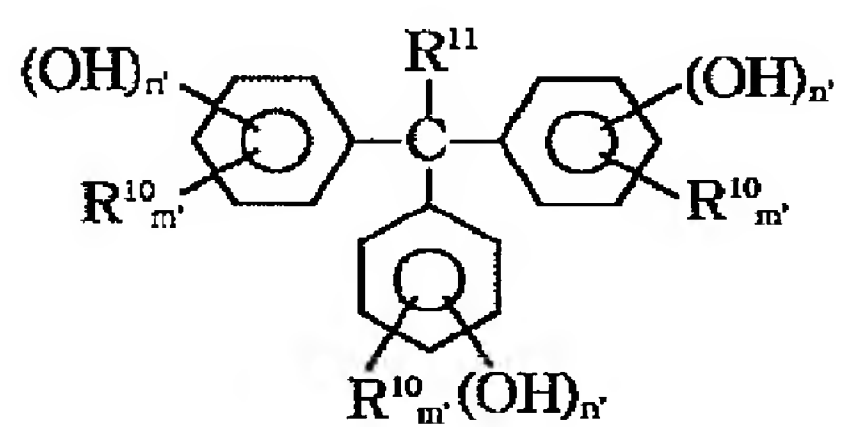
4



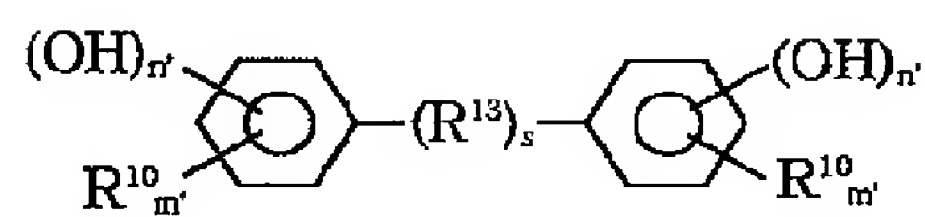
... (4)



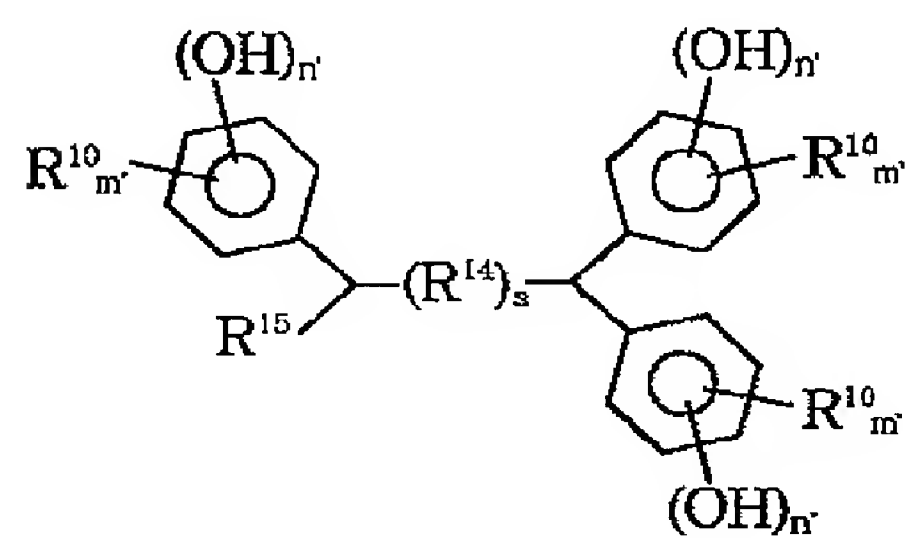
... (5)



... (6)

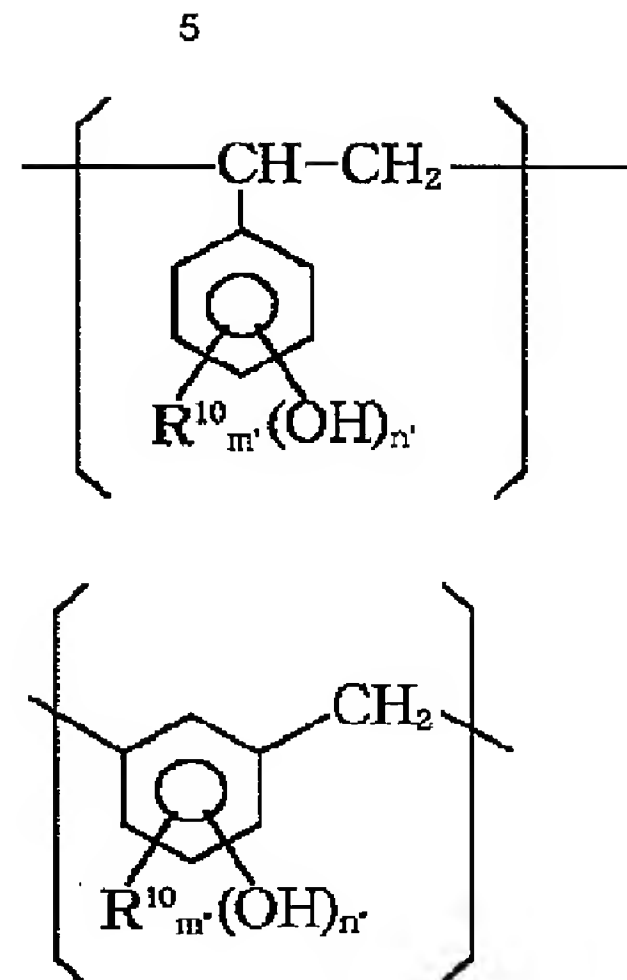


... (7)



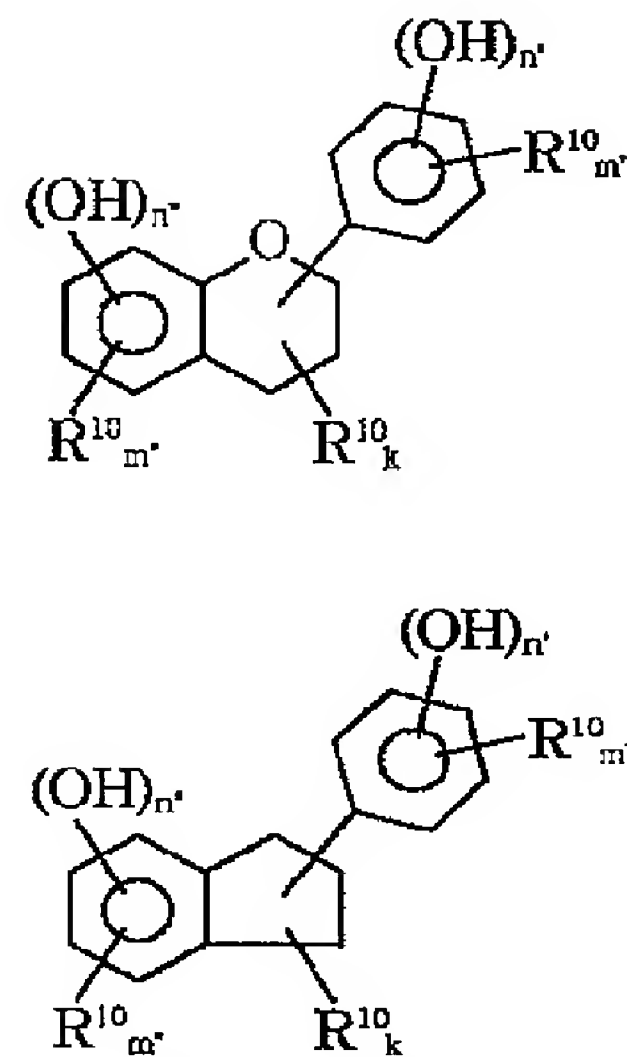
... (8)

【化 4】



... (9)

... (10)



... (11)

... (12)

(但し、式中 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $(R^{16})_s-COOH$ であり、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ炭素数1～10のアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、水素原子、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 R^{16} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 k は0～3の整数であり、 s は0又は1である。 m 、 n 、 m' 、 n' 、 m'' 、 n'' はそれぞれ $m+n=8$ 、 $m'+n'=5$ 、 $m''+n''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。)

【請求項4】 更に、(F)添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項1、2又は3記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 (B)成分のベース樹脂が1.0～1.5の分子量分布を有する単分散ポリマーである請求項1乃至4のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材

料。

【請求項6】 (C)成分の酸発生剤がオニウム塩である請求項1乃至5のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線、電子線、X線などの高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成できる、微細加工技術に適した化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)とポリヒドロキシスチレンとの共重合体と強酸とからなる化学増幅レジスト材料(特開平2-209977号公報)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン)とポリ(p-ヒドロキシスチレン)との共重合体と弱酸とからなる化学増幅レジスト材料(特開平5-249682号公報)が知られている。

【0003】また、特開平6-194842号公報には

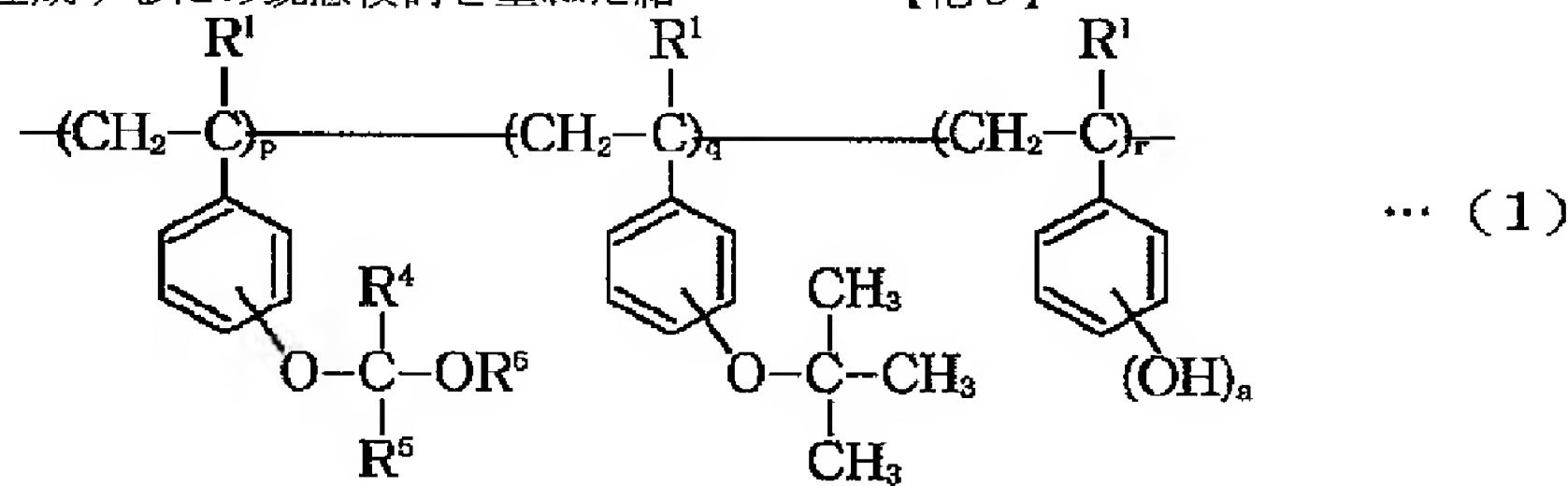
電子線レジスト材料に使用するベース樹脂としてポリ
(p-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチ
レン-tert-ブトキシスチレン)と電子ビーム
により酸を発生する酸発生剤と溶剤とからなるレジスト
材料が開示されている。

【0004】しかし、上記のレジスト材料は、ベース樹
脂と酸発生剤との2成分系であり、いずれも溶解制御剤
を含まないため、十分なコントラストが得られず、その
結果として解像度も不十分である等の問題があった。

【0005】従って、本発明は、高感度で高解像度を有
する化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的
とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本
発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結



(但し、式中R¹は水素原子又はメチル基であり、R⁴、
R⁵はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直
鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R⁶は炭素数1～
10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。
p、q、rは正数で、0.02 ≤ p / (p + q + r) ≤
0.5、0.01 ≤ q / (p + q + r) ≤ 0.3、0 <
(p + q) / (p + q + r) ≤ 0.8を満足する数である。
aは1～3の正数である。)

【0008】ここで、上記一般式(1)の高分子化合物
は、フェノール性水酸基の水素原子の一部がエトキシエ
チル基、エトキシプロピル基、ブトキシエチル基等のよ
うなアルコキシアルキル基とtert-ブチル基との2
種類の酸不安定基で置換されているものである。このよ
うな高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配
合した場合、そのレジスト材料は、アルコキシアルキル
基による脱離容易性等とtert-ブチル基によるアル
カリ溶解阻止性という各酸不安定基がそれぞれ有するレ
ジスト材料としての長所を各酸不安定基が単独で導入さ
れた場合に生じる欠点を互いに補い合いつつ引き出すこ
とができる。

【0009】即ち、アルコキシアルキル基単独の場合、
弱い酸により脱離反応が進行することからT-トップ形
状にはなり難いが、酸に対して敏感であるために露光か
ら加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著し
く細るという欠点と、アルカリに対する溶解阻止効果が
低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を
使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点とを

果、有機溶剤、下記一般式(1)で示される繰り返し単
位を有し、重量平均分子量が3,000～300,000
の高分子化合物、酸発生剤、重量平均分子量が100
～1,000で、フェノール性水酸基の水素原子を酸不
安定基により全体として平均10%～100%の割合で
置換した化合物である溶解制御剤を含有してなる化学増
幅ポジ型レジスト材料、特に塩基性化合物を更に配合し
てなる化学増幅ポジ型レジスト材料が、レジスト膜の溶
解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度が増大
し、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実
用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用
レジスト材料として非常に有効であることを見い出し
た。

【0007】

【化5】

有するものとなる。

【0010】一方、上記高分子化合物のフェノール性水
酸基をtert-ブチル基のみで保護し、それをレジス
ト材料に配合した場合、アルカリ溶解阻止性は良く、低
置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良い
という長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性
にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い
酸を存在させる必要があり、そのような酸を使用すると
T-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0011】このような高分子化合物に対して、上述し
たようにフェノール性水酸基を性質の異なる2種類の酸
不安定基で保護した高分子化合物を用いたレジスト材料
は、それぞれの酸不安定基の長所を失うことなく、互い
の欠点を補うものである。

【0012】更に、このようなレジスト材料に上記溶解
制御剤を配合した場合、レジスト膜の溶解コントラスト
が高められ、特に露光後の溶解速度が増大する。即ち、
上記溶解制御剤を添加すると、レジスト材料中の上記一
般式(1)のベース樹脂、酸発生剤と良く相溶し、酸発
生剤の分散性を増し、マトリックスを高密度化し、露光
後に発生する酸の移動を均一化してコントロールするこ
とによって、解像性、矩形性を向上する。また、露光、
加熱、現像のパターンニングプロセスにおいて、未露光
部では、マトリックスであるアルカリ可溶性樹脂(ベー
ス樹脂)の溶解速度が抑制され、露光部では、マトリッ
クスであるアルカリ可溶性樹脂の酸不安定基が分解され

ることからアルカリ水溶液に対する溶解速度が促されて、アルカリ水溶液の膜中への浸透が大きくなり、上記溶解制御剤が急速に溶解することにより、まだ十分に溶解していないアルカリ可溶性樹脂をブロック的にアルカリ水溶液に放出するため、見かけ上のアルカリ溶解は急速に高まる。

【0013】特に、上記溶解制御剤と高分子量の溶解制御剤とを併用した場合、ベース樹脂が緻密化して、更に溶解コントラストが高められたり、露光後に発生する酸の移動をコントロールすることにより、パターン形成後の解像性、矩形性の向上が図られる。

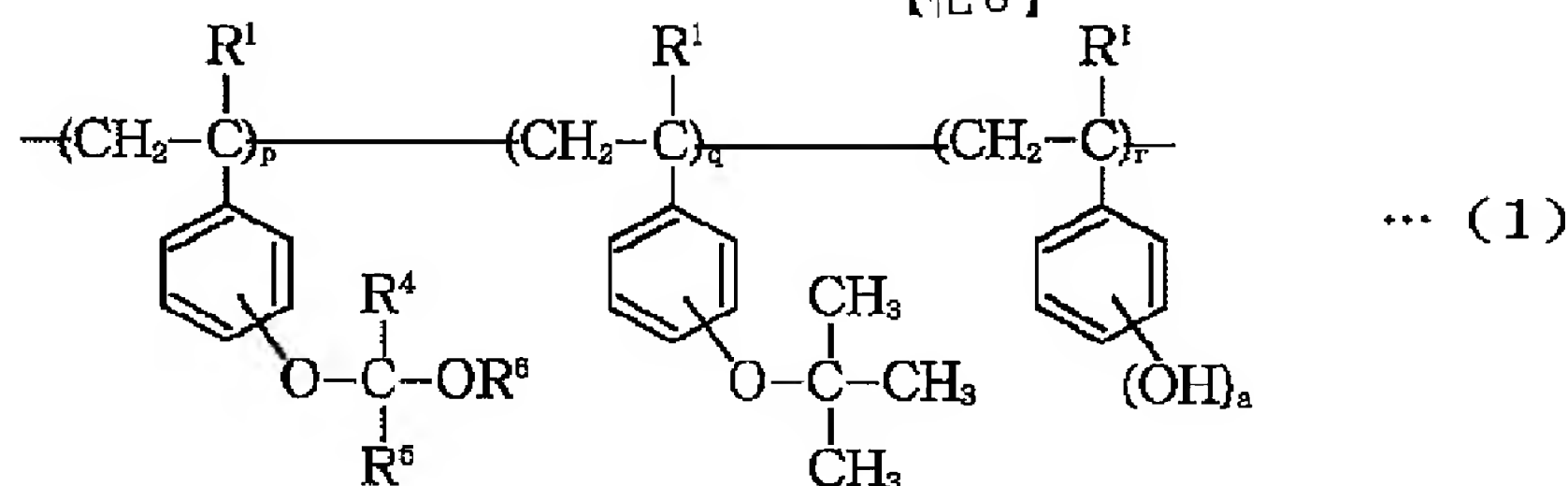
【0014】これらのことから、上記一般式(1)の高分子化合物をベース樹脂として使用し、上記溶解制御剤を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料は、T-トップ形状になり易い、パターン形状が細る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料となることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0015】従って、本発明は、

(A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000~300,000である高分子化合物

(C) 酸発生剤



(但し、式中R¹は水素原子又はメチル基であり、R⁴、R⁵はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R⁶は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。p、q、rは正数で、0.02 ≤ p / (p + q + r) ≤ 0.5、0.01 ≤ q / (p + q + r) ≤ 0.3、0 < (p + q) / (p + q + r) ≤ 0.8を満足する数である。aは1~3の正数である。)

【0017】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)有機溶剤、(B)ベース樹脂、(C)酸発生剤を主成分とするレジスト材料中に(D)溶解制御剤を配合するものである。

【0018】ここで、(A)有機溶剤としては、(B)~(D)成分の酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が

(D)溶解制御剤として重量平均分子量が100~1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10~100%の割合で置換した化合物を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

(A)有機溶剤

(B)ベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000~300,000である高分子化合物

(C)酸発生剤

(D)溶解制御剤として重量平均分子量が100~1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10~100%の割合で置換した化合物

(E)別の溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、及び上記化学増幅ポジ型レジスト材料に、更に、(F)添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

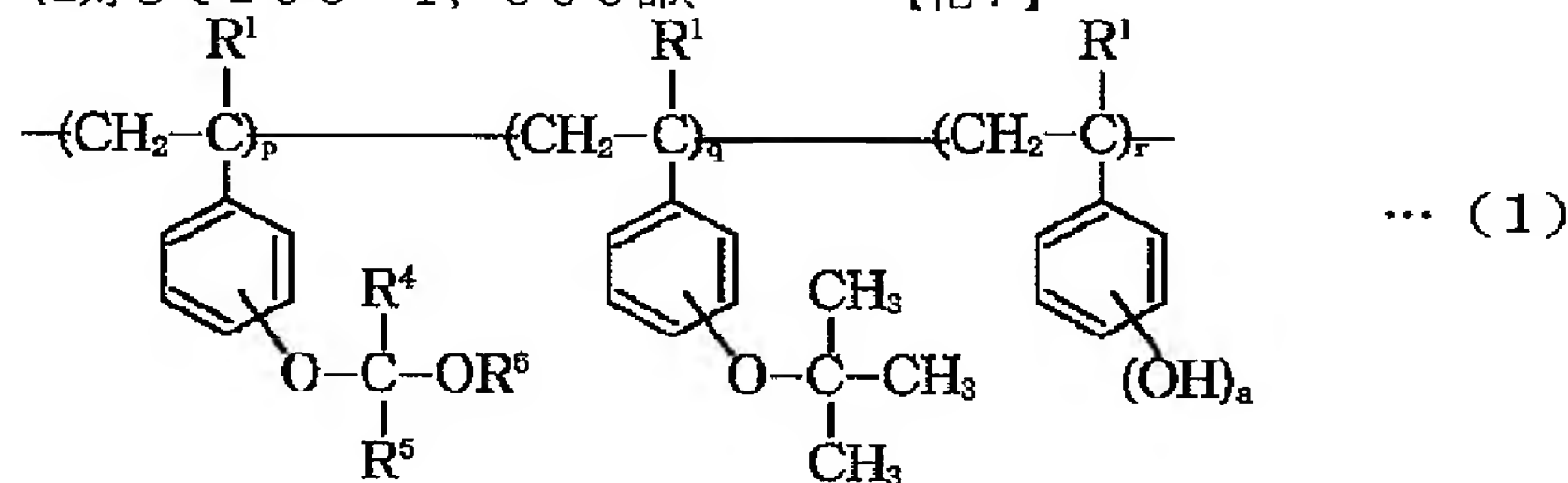
【0016】

【化6】

溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル

類などが挙げられ、これらの一種類を単独で又は二種類以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールが好ましく使用される。

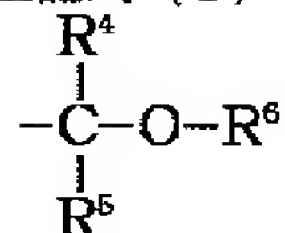
【0019】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して200~1,000部、



【0022】上記式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基である。また、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 R^6 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。

【0023】なお、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を例示でき、環状のアルキル基としては、シクロヘキシル基等を例示することができる。

【0024】ここで、上記式(1)中、下記一般式(1



【0026】また、 p 、 q 、 r はそれぞれ正数で、 $0.02 \leq p / (p+q+r) \leq 0.5$ 、好ましくは $0.04 \leq p / (p+q+r) \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq q / (p+q+r) \leq 0.3$ 、好ましくは $0.05 \leq q / (p+q+r) \leq 0.25$ 、 $0 < (p+q) / (p+q+r) \leq 0.8$ 、好ましくは $0.07 \leq (p+q) / (p+q+r) \leq 0.5$ を満足する数である。 p 、 q 、 r のいずれかが0となり、上記式(1)の高分子化合物がいずれかの単位を含まない構造となると、アルカリ溶解速度のコントラストが少なくなり、解像度が悪くなる。 p の全体($p+q+r$ 、以下同様)に対する割合が0.02未満、 q の全体に対する割合が0.01未満であるとそれぞれの酸不安定基の長所を引き出すことができなくなり、 p の全体に対する割合が0.5を超えたり、 p と q との全体に対する合計割合が0.8を超えると、高分子化合物のガラス転移温度が下がり、耐熱性が悪くなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。更に、 p 、 q 、 r はその

特に400~800部が好適である。200部より少ないと相溶性が低下し、成膜性に劣る場合が生じ、1,000部を超えるとレジスト膜を形成した場合に薄膜になり、使用に供し得ない場合が生じる。

【0020】本発明の(B)ベース樹脂は、下記一般式(1)で示される各単位を有する共重合体である。

【0021】

【化7】

3)で表される酸不安定基として、具体的には、例えばメトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、*iso*-プロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、*iso*-ブトキシエチル基、*tert*-ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルーエチル基、1-エトキシ-1-メチルーエチル基等が挙げられる。

【0025】

【化8】

... (13)

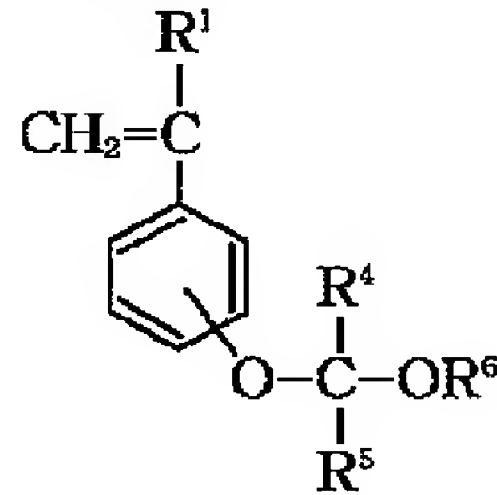
値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。なお、上記式(1)の a は1~3の正数である。

【0027】本発明のベース樹脂は、それぞれ重量平均分子量(測定法は後述のとおりである)が3,000~300,000、好ましくは3,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、30,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じやすくなってしまふ。

【0028】更に、本発明のベース樹脂においては、分子量分布(M_w/M_n)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いこと

から、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0～1.5、特に1.0～1.3と単分散であることが好ましい。

【0029】本発明のベース樹脂は、下記式のモノマー

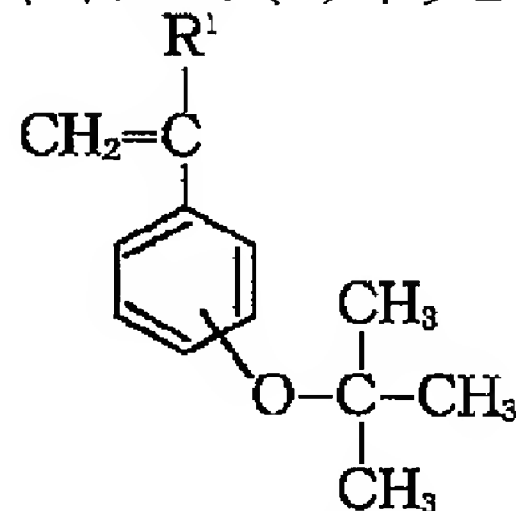


(但し、式中 R^1 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 a は上記と同様の意味を示す。)

【0031】更に、特にパターンルールが微細化されたレジスト材料に適用する場合は、上記の理由から単分散の高分子化合物であることが望ましく、単分散の高分子化合物を得るには、上記ラジカル重合で重合した広い分子量分布を持ったポリマーを分別して分子量分布が1.0～1.5のものを得ることにより単分散とする。

【0032】具体的には、まず重合開始剤を用いて上記式のモノマーのラジカル重合を通常の方法で行う。この場合、重合開始剤としては、通常使用されているものを通常量で使うことができるが、有機過酸化物、特に10時間半減期で40℃～90℃の有機過酸化物(例えばラウロイルパーオキサイド等)がより好適に用いられる。

【0033】また、上記ラジカル重合は有機溶媒中で行うことが好ましい。用いられる有機溶媒としては、具体的に芳香族炭化水素、環状エーテル、脂肪族炭化水素溶媒(例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン



(但し、式中 R^1 は上記と同様の意味を示す。)

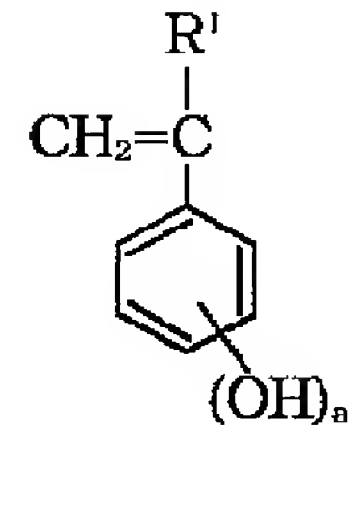
【0037】ここで、単分散の高分子化合物を得るには、一般的に上記それぞれのモノマーを用いてラジカル重合で単分散とする方法の他に、付加重合で単分散とする方法とが採用できるが、前者の方法による単分散は工程が複雑となるため、後者の付加重合で単分散とする方法が好適に用いられる。但し、共重合体の中では付加重合が不可能なモノマーもあるので、ラジカル重合が好適に用いられる共重合体もある。

【0038】本発明のベース樹脂を上記式(14)のモノマーを用いてラジカル重合で製造する場合は、上述のラジカル重合と同様の方法で行うことができる。

を使用してラジカル重合の常法に従い製造することができる。

【0030】

【化9】



(THF)、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、 n -ヘキサン、シクロヘキサン等)やこれらの混合溶媒が挙げられるが、特にアセトンを使用することが好ましい。有機溶媒の使用量は通常モノマー濃度で10～50重量%が好ましい。

【0034】ラジカル重合条件は適宜調整し得るが、有機過酸化物の10時間半減期より20℃から50℃高い温度で3～10時間反応させることが好ましい。

【0035】また、本発明のベース樹脂は、下記構造式(14)で示されるモノマーをラジカル重合又は付加重合(リビングアニオン重合)させた後、第2の酸不安定基である $tert$ -ブチル基を有する単位が部分的に残存するように部分加水分解すると共に、部分加水分解によって生じた水酸基を第1の酸不安定基であるアルコキシアルキル基で化学反応により保護することによって製造することができる。

【0036】

【化10】

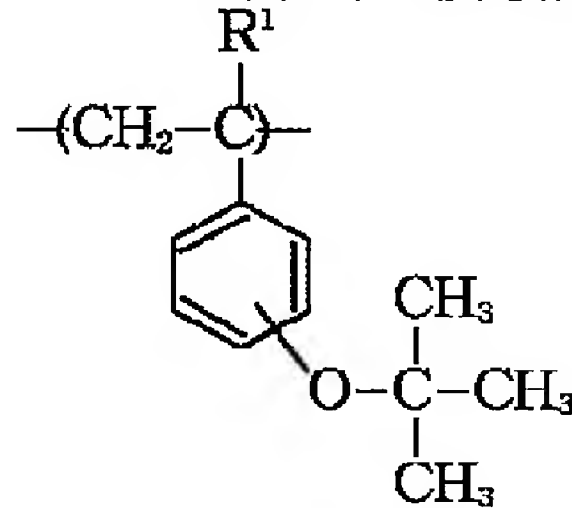
…(14)

【0039】一方、本発明のベース樹脂を、上記式(14)のモノマーを用いてリビングアニオン重合で製造する場合は、公知のリビングアニオン重合開始剤を用いて行うことができるが、特に単分散の上記高分子化合物を得るには、リビングアニオン重合開始剤の中でも有機金属化合物を用いることが好ましい。上記有機金属化合物としては、例えば n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナフタレンカリウム、アントラセンナトリウム、 α -メチルスチレンテトラマーナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム等の有機アルカリ金属等が挙げられる。なお、リビングアニオン重合開始剤の添加

量は、設計分子量（＝モノマー重量／開始剤のモル数）の関係から計算される。

【0040】上記モノマーのリビングアニオン重合は、一般に有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、上記ラジカル重合の場合と同様の溶媒が挙げられるが、特にテトラヒドロフランを使用することが好ましい。

【0041】重合に供するモノマーの濃度は1～30重量％が適切であり、反応は高真空下又はアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で撹拌して行うことが望ましい。反応温度は－78℃から使用する反応溶液の沸点温



（但し、式中R¹は上記と同様の意味を示す。）

【0044】上記リビングアニオン重合反応は、モノマーが100％反応し、分子量を適宜調節することができるので、得られたポリマーの分子量分布が単分散（Mw／Mn＝1.0～1.5）となり得るものである。

【0045】なお、ここで、重量平均分子量（Mw）は、使用したモノマーの重量と開始剤のモル数（分子数）から容易に計算でき、光散乱法により測定することができる。また、数平均分子量（Mn）は膜浸透圧計を用いて測定できる。更に、分子構造は赤外吸収（IR）スペクトル及び¹H-NMRスペクトルによって容易に確認する事ができ、分子量分布の評価はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって行うことができる。

度まで自由任意に選択することができるが、特にテトラヒドロフラン溶媒では－78℃～0℃、ベンゼン溶媒を用いた場合には室温が好ましい。

【0042】重合反応は約10分～7時間とすることができ、この反応によって下記一般式（15）で示される繰り返し単位を有するポリマーを得ることができる。なお、重合反応の停止は、例えばメタノール、水、メチルプロマイド等の停止剤を反応系に添加することにより行うことができる。

10 【0043】

【化11】

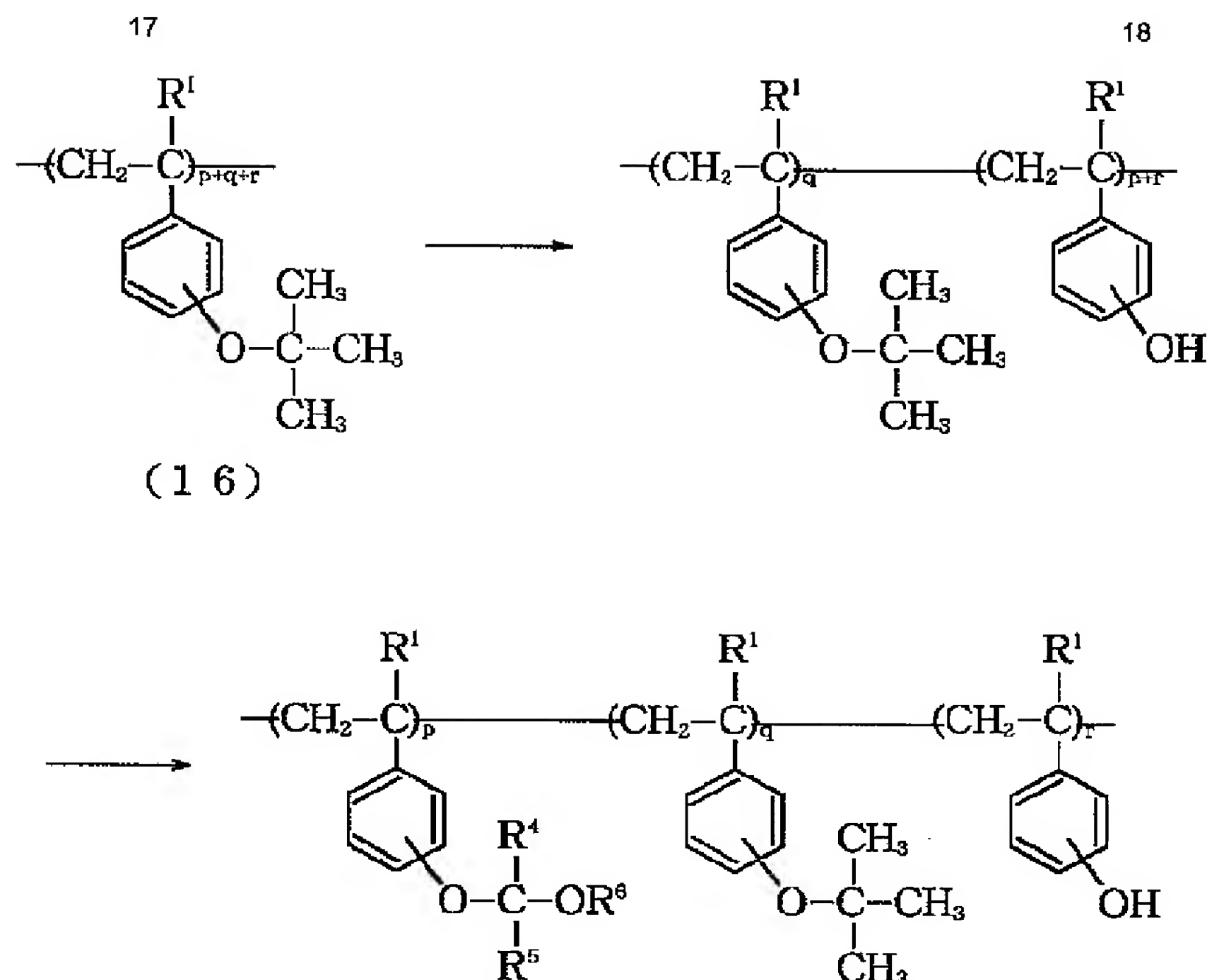
... (15)

20 【0046】更に、本発明では、上記方法によって得られ、好ましくは重量平均分子量が3,000～300,000で、分子量分布が1.0～1.5である下記式（16）のポリマーのtert-ブチル基を部分加水分解して下記式で示されるtert-ブチル基を有する単位を残存させたポリヒドロキシスチレン類を得た後、下記式に示すように加水分解によって生じた水酸基の一部をアルコキシアルキル基で保護することにより、目的とする単分散（即ち、分子量分布が1.0～1.5）であり、上記重量平均分子量（即ち、3,000～300,000）を有する下記式で示す高分子化合物を得ること

30

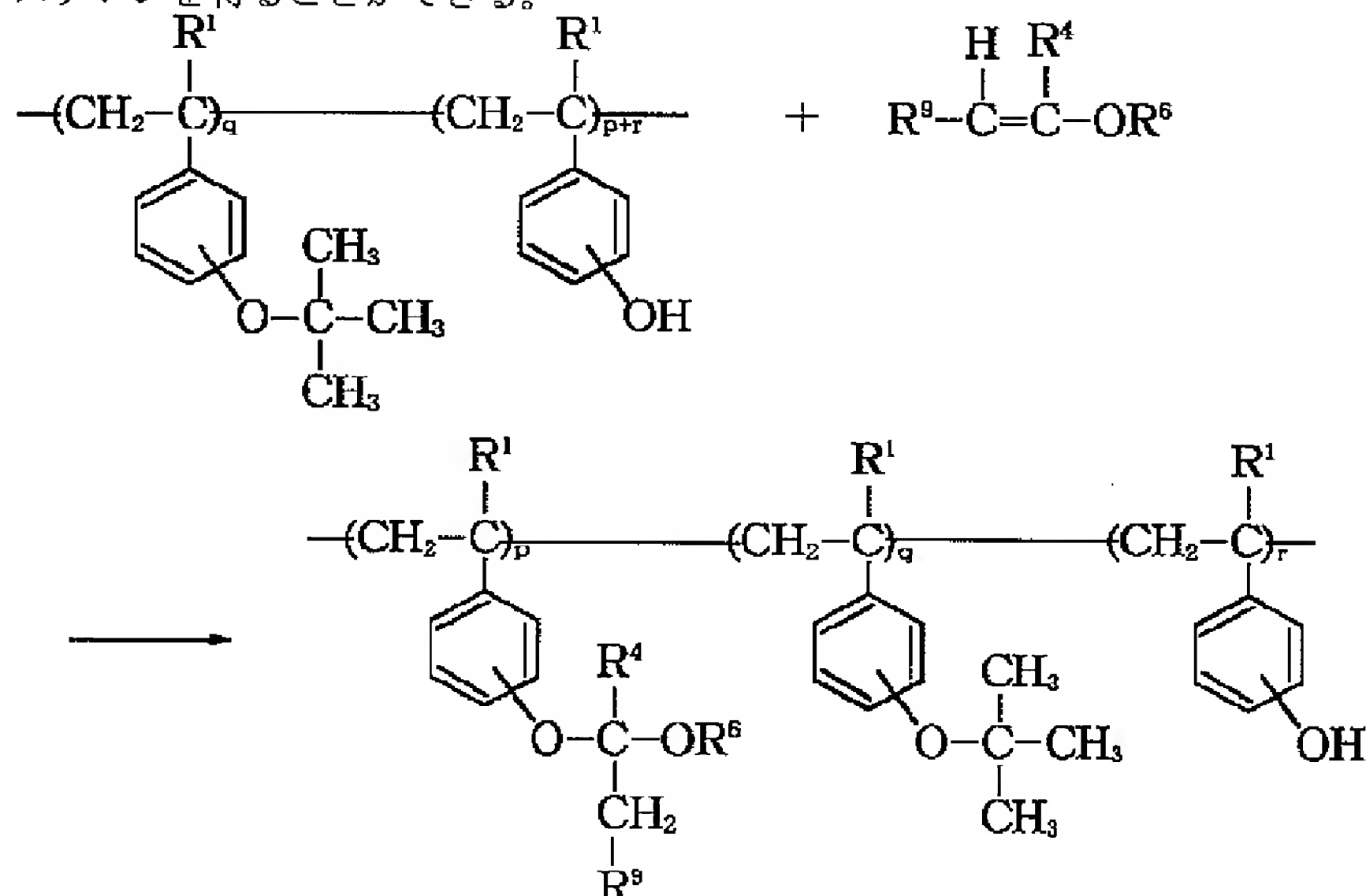
【0047】

【化12】



(但し、式中 R^1 、 $R^4 \sim R^6$ 、 p 、 q 、 r は上記と同様の意味を示す。)

【0048】即ち、上記式(16)の化合物において、その水酸基の保護基である t er t -ブチル基を部分加水分解させる場合は、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、水等の極性溶媒中で塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、 p -トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、塩酸等を適量滴下するが、好ましくはアセトン溶媒中に塩酸を滴下することによって容易に行うことができる。このような方法によれば、反応中に高分子化合物の主鎖が切断されたり、分子間に架橋反応が起こるといことがないので、容易に分子量分布が制御された部分的に t er t -ブチル基を有するポリヒドロキシステレンを得ることができる。



(但し、式中 R^1 、 R^4 、 R^6 は上記と同様の意味であ

【0049】また、アルコキシアルキル基は、上記のように分子中の t er t -ブチル基を部分加水分解した後、アルコキシアルキル基を化学反応させることにより導入することができる。

【0050】このアルコキシアルキル化反応は、酸を触媒として下記式で示されるエーテル化合物のビニル基に t er t -ブチル基を有する単位を残存させた上記式のポリヒドロキシステレン類の水酸基の水素原子を付加することにより、下記式で示すようにポリヒドロキシステレンの水酸基の一部をアルコキシアルキル基で保護するものである。

【0051】

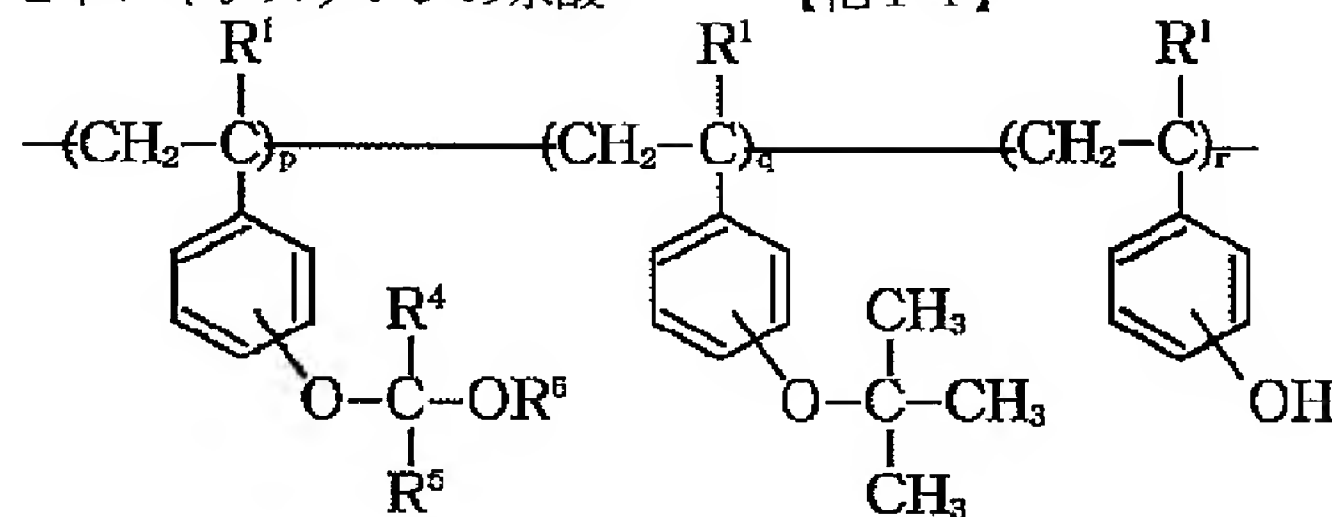
【化13】

り、 R^9 は水素原子又は炭素数1～5の直鎖状又は分岐

状のアルキル基である。)

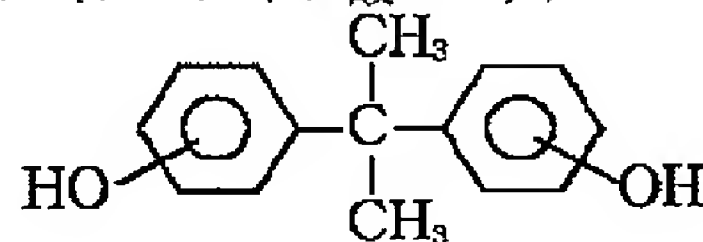
【0052】ここで、上記エーテル化合物としては、ビニルエーテル、プロペニルエーテル等を挙げることができる。この反応は、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド等の溶媒の存在下で行うことが好ましく、また酸としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が用いられ、その使用量は反応するポリヒドロキシスチレンの全水酸基1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。反応温度は室温~60℃が好ましく、反応時間は通常1~20時間である。

【0053】なお、上記ポリヒドロキシスチレンの水酸

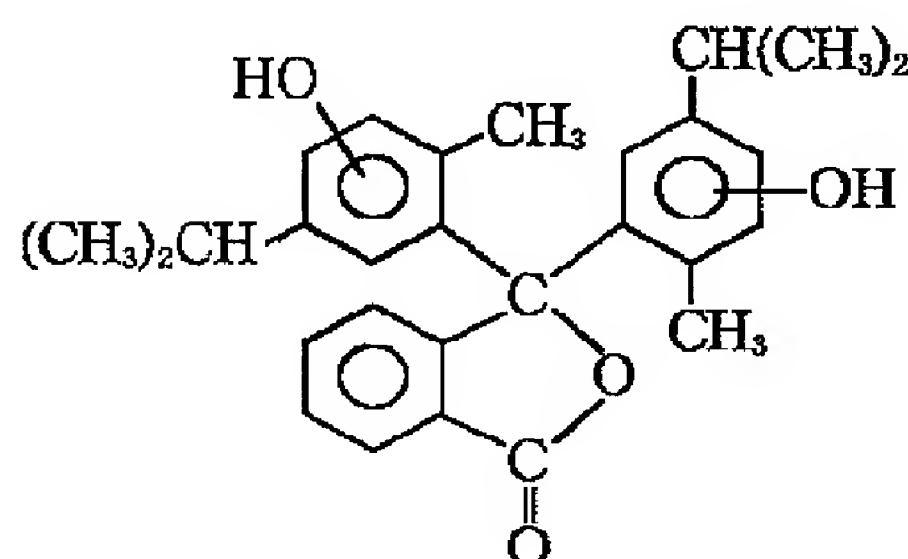


(但し、式中R¹、R⁴~R⁶、p、q、rは上記と同様の意味を示す。)

【0056】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料の(C)酸発生剤としては、例えばオニウム塩、スルホン酸エステル誘導体、ジアゾスルホン酸誘導体等が挙げられるが、本発明の場合、ベース樹脂中にアルコキシアルキル等の基を有するためガラス転移温度(T_g)が低下し易く、これを防ぐためには、これらの中でも酸発生効率が良く、溶解阻止効果が大きいオニウム塩が特に好ましい。オニウム塩として具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム誘導体、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム誘導体等が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、スルホン化物としてはアルキルスルホン酸エステル



... (2)



... (3)

【0059】

基の一部をメトキシメチル化する場合は、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の溶媒の存在下にNaH等の水素化アルカリとクロロメチルエーテル等のハロメチルエーテルとをポリヒドロキシスチレンに反応させることが好ましい。この場合、水素化アルカリの使用量は反応するポリヒドロキシスチレンの全水酸基1モルに対して、所定のメトキシメチル基が導入される量であることが好ましい。反応温度は0~50℃が好ましく、反応時間は通常1~20時間である。

【0054】このような方法によれば、下記一般式で示される高分子化合物を得ることができる。

【0055】

【化14】

誘導体、アジドスルホン酸誘導体等が例示されるが、これらに限定されるものではない。酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して1~20部、特に2~10部が望ましい。

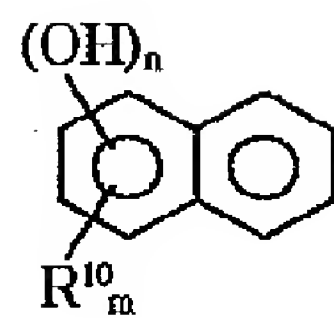
【0057】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(D)溶解制御剤として重量平均分子量が100~1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10~100%の割合で置換した化合物を配合するものである。フェノール性水酸基を2つ以上有する化合物として、具体的には下記一般式(2)~(12)で示されるものが挙げられる。

【0058】

【化15】

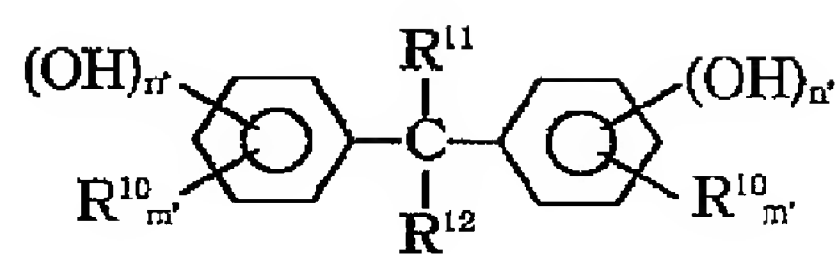
【化16】

21

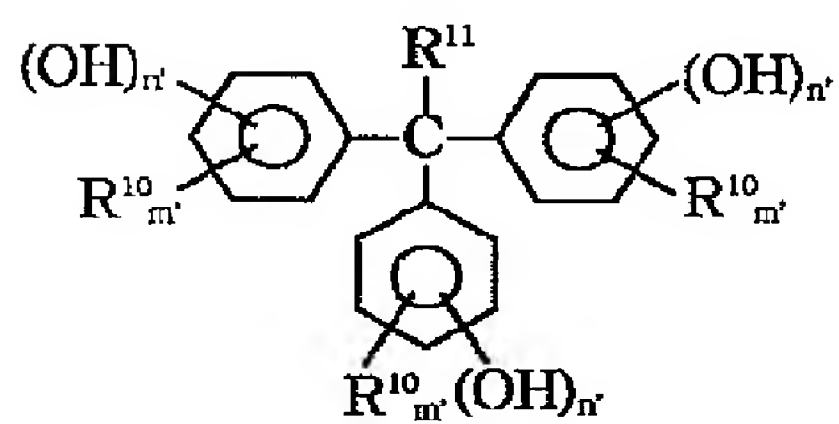


22

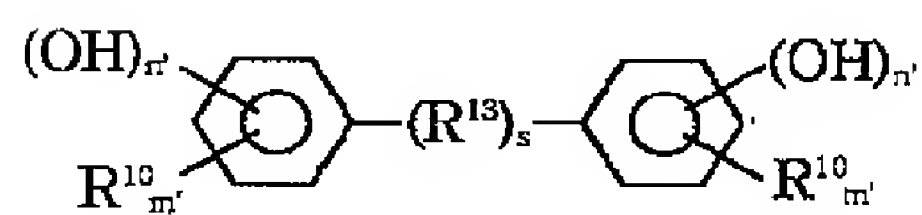
... (4)



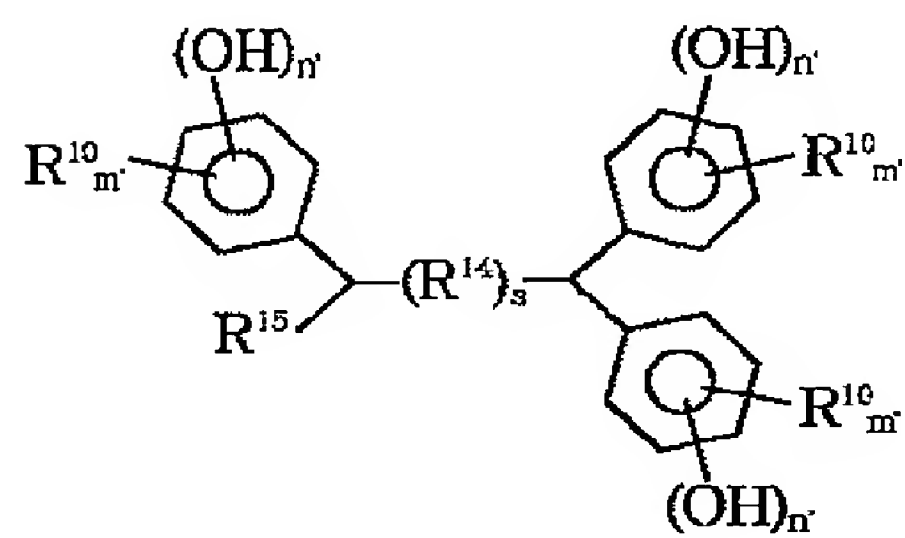
... (5)



... (6)



... (7)

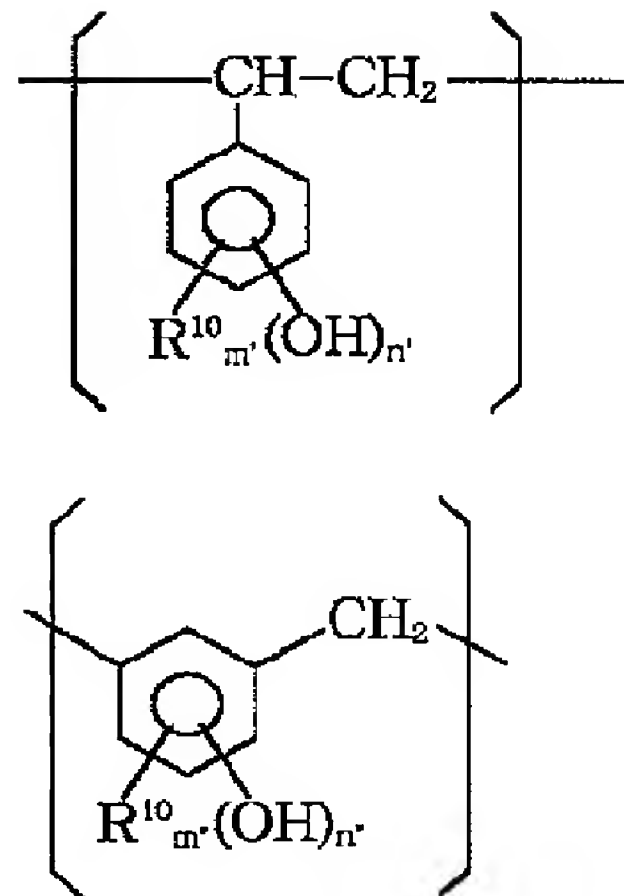


... (8)

【0060】

【化17】

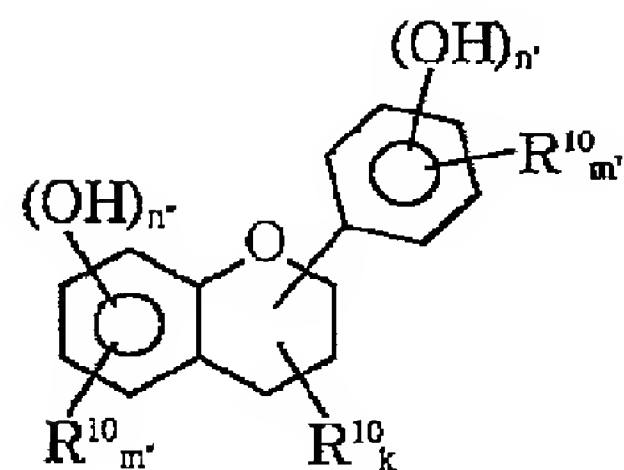
23



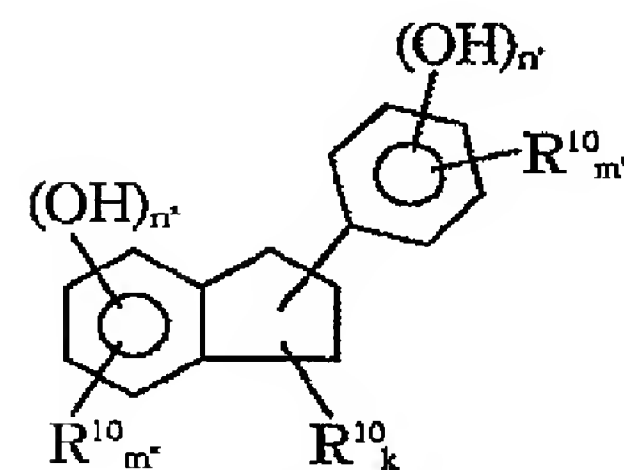
... (9)

24

... (10)



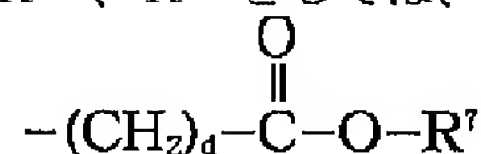
... (11)



... (12)

(但し、式中 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $(R^{16})_s$ 、 $-COOH$ であり、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ炭素数1～10のアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、水素原子、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 R^{16} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 k は0～3の整数であり、 s は0又は1である。 m 、 n 、 m' 、 n' 、 m'' 、 n'' はそれぞれ $m+n=8$ 、 $m'+n'=5$ 、 $m''+n''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。)

【0061】上記式中 R^{10} 、 R^{11} としては、例えば水素



(但し、式中 R^7 は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 d は0又は1である。)

原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^2 としては、例えば R^1 、 R^2 と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{13} 、 R^{14} としては、例えばメチレン基、エチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{15} としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、水素原子、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0062】ここで、(D)溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(13)及び下記一般式(17)で示される基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、 β -ケトアルキル基等が挙げられる。

【0063】

【化18】

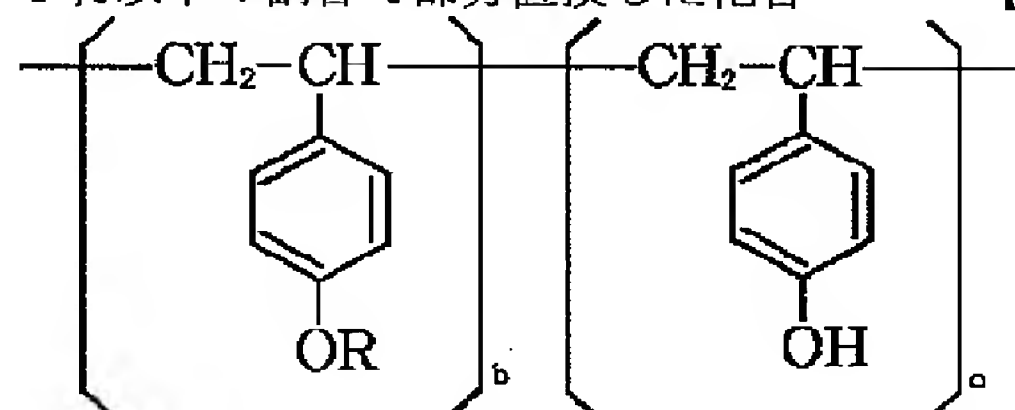
... (17)

【0064】上記の(D)溶解制御剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して5～50部、特に10～30部

であり、単独又は二種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0065】なお、上記(D)溶解制御剤は、上記ポリマーに酸不安定基を導入する方法と同様の方法によってフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0066】本発明のレジスト材料には、上記(D)溶解制御剤の他に、更に(E)別の溶解制御剤として、重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合



... (18)

(但し、式中Rは酸不安定基を示し、b、cはそれぞれ $0 < b / (b + c) \leq 0.6$ を満足する数である。)

【0070】ここで、上記溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(13)で示されるアルコキシアルキル基、上記一般式(17)で示されるカルボニル基を有する基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリアリルシリル基、更にβ-ケトアルキル基等が挙げられる。

【0071】上記(E)別の溶解制御剤の配合量は、上記(D)溶解制御剤と合計した溶解制御剤全体として、ベース樹脂100部に対し5~50部、好ましくは10~30部となるような範囲であることが好ましい。

【0072】なお、上記のような(E)別の溶解制御剤は、上記(D)溶解制御剤と同様にして合成することができる。

【0073】更に、本発明のレジスト材料には、(F)添加剤として塩基性化合物を配合することができる。

【0074】この(F)添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度の改善性やパターンプロファイルの改善性等を向上することができる。このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン、混成アミン、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化

物を配合することができる。

【0067】ここで、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による部分置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0%を超え60%以下、好ましくは0%を超え40%以下である。0%の場合、十分な溶解制御効果が得られず、60%を超えるとポリマー間で相分離が起きて相溶性がなくなる。

【0068】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(18)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1,000を超え3,000以下である化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0069】

【化19】

合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体等が挙げられる。

【0075】具体的には、第1級の脂肪族アミンとして、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、セシルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン等が例示され、第2級の脂肪族アミンとして、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジメチルメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルテトラエチレンジアミン等が例示される。第3級の脂肪族アミンとして、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルテトラエチレンジアミン等が例示される。

【0076】また、混成アミンとして、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン等が例示される。芳香族、複素環アミン類の具体例としては、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルア

ニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、4-ニトロアニリン、トルイジン、ジニトロアニリン等) トルイジン誘導体(例えば、トルイジン、N,N-ジメチルトルイジン等)、キノリン、アミノ安息香酸、N-フェニルフェニルトリルアミン、N-メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、メチルピロール、ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、ピラゾール誘導体、ピロリジン誘導体(例えば、ピロリジン、N-メチルピロリドン、N-メチルピロリジン等)、ピロリン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、5-ブチル-2-メチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジニピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン等)、ペリジン誘導体、ピリミジン誘導体、プリン誘導体、キノリン誘導体、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、ニコチン酸アミド誘導体、アデノシン誘導体、アデニン誘導体、チアベンゾール、ジアミノスルホンなどが例示される。

【0077】更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物として、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジンを2-カルボン酸、メトキシアラニンなどが例示され、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物として、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、チアミンナフタリンジスルホン酸塩、ピリジンスルホン酸、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、トリプロピルアミン、1-アミノブタン-2-ジオール、1-アミノプロパン-3-オール、1-アミノブタン-2-ジオールなどが例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンザアミド等が例示される。

【0078】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0079】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるための界面活性剤、基板よりの乱反射の影響を少なくするための吸光性材料などを添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0080】この場合、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物などが挙げられ、吸光性材料としては、ジアリールスルホオキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレノン等が挙げられる。

【0081】本発明のポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー上へスピニングし、0.5~2.0 μ mに塗布して80~120℃でプリベークした後、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線を照射して露光後、70~120℃で30~200秒ポストエクスポージャベーク(PEB)し、次いでアルカリ水溶液で現像することにより行うことができる。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0082】

【発明の効果】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、例えば遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザに感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた微細加工技術に適した高解像性を有するもので、実用性の高いものである。

【0083】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0084】〔合成例1〕500mlのフラスコに0.2gのラウリルパーオキサイド、6gのp-tert-ブトキシスチレン、12gのp-1-エトキシエトキシスチレン、35gのp-ビニルフェノール、アセトン300mlを仕込んだ後、フラスコを窒素置換し、この混合液を90℃で5時間反応させて重合反応を行った。重合反応終了後、得られたポリマーをメタノールで洗浄し、乾燥させたところ、48gの粉末固体が得られた。得られた粉末固体は下記示性式Poly1で示されるポリマーであり、収率は90%であった。このポリマーの

重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) は表1に示す通りであり、¹H-NMRにて分析したところ、5.3 ppmにアルコキシアルキル基由来のメチレンのピーク、1.5 ppmにtert-ブトキシ基由来のピークが観察された。また、¹H-NMRの積分比より算出した結果、p-1-エトキシエトキシスチレン単位 (p)、p-tert-ブトキシスチレン単位 (q)、p-ビニルフェノール単位 (r) の組成比は表1に示す通りであった。

【0085】〔合成例2、3〕合成例1において、p-1-エトキシエトキシスチレンに代えて、p-1-メトキシエトキシスチレン (合成例2)、p-1-n-ブトキシエトキシスチレン (合成例3) を使用した以外は合成例1と同様な方法によりPoly 2、3を得た。

【0086】得られたポリマーの構造は下記示性式Poly 2、3の通りであり、それぞれの重量平均分子量、分子量分布は表1に示す通りであった。

【0087】〔合成例4〕

単分散のポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン-p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) の合成

重合は2Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン700ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム7×10⁻³molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシスチレン100gを添加し、1時間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。重合終了は反応溶液にメタノールを添加して行った。

【0088】次に、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、99gの白色重合体 (ポリp-tert-ブトキシスチレン) が得られた。この重合体は、膜浸透圧法により数平均分子量が1.4×10⁴g/molであり、GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性 (Mw/Mn=1.07) の高い重合体であることが確認できた。

【0089】次に、上記ポリp-tert-ブトキシスチレン50gをアセトン400mlに溶解し、よく攪拌しながら湯浴を用いて加熱して、還流が始まったところでポリp-tert-ブトキシスチレンのtert-ブチル基に対する酸触媒のモル比が0.25となるように10重量%の塩酸25.9gを10~20分かけて徐々に滴下して、更に8時間還流を続けながら、一定時間毎に反応液を4mlずつ採取し、その採取液に水を徐々に滴下して、該採取液が白濁するまでに要した水の重量を各時間毎に測定した。そして、部分tert-ブチル化ポリヒドロキシスチレン溶液が白濁するまでに要する水の該溶液に対する重量比と該溶液のtert-ブチル基率との関係を利用し、採取液とその採取液が白濁するまで滴下した水との重量比が、上記関係においてtert

ーブチル基率10%に相当する値となったとき、反応液を放冷してピリジン40mlを加えて反応を停止し、その後、反応液を大量の水に注ぎ込み、白色樹脂の粉末を沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、40gのポリマーが得られた。得られたポリマーの部分tert-ブチル化ポリヒドロキシスチレンのtert-ブチル基率は10%であり、設計値と一致した。

【0090】得られた部分tert-ブチル化ポリヒドロキシスチレン100gをジメチルホルムアミド1000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル25gを添加した。16時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRから部分tert-ブチル化ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキシエチル化されたことが確認された。

【0091】得られたポリマーは下記示性式Poly 4で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子のエトキシエチル化率は24%、tert-ブチル化率は10%であり (Poly 4)、重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) は表1に示す通りであり、GPC溶出曲線は図1に示す通りである。

【0092】〔合成例5〕

単分散のポリ (p-1-エトキシプロポキシスチレン-p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) の合成

上記合成例4と同様にして得られた部分tert-ブチル化ポリヒドロキシスチレン50gをジメチルホルムアミド500mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加した後、40℃で攪拌しながらエトキシプロピル23gを添加した。12時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。

【0093】得られたポリマーは下記示性式で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子のエトキシプロピル化率は22%、tert-ブチル化率は10%であり (Poly 5)、重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) は表1に示す通りであった。

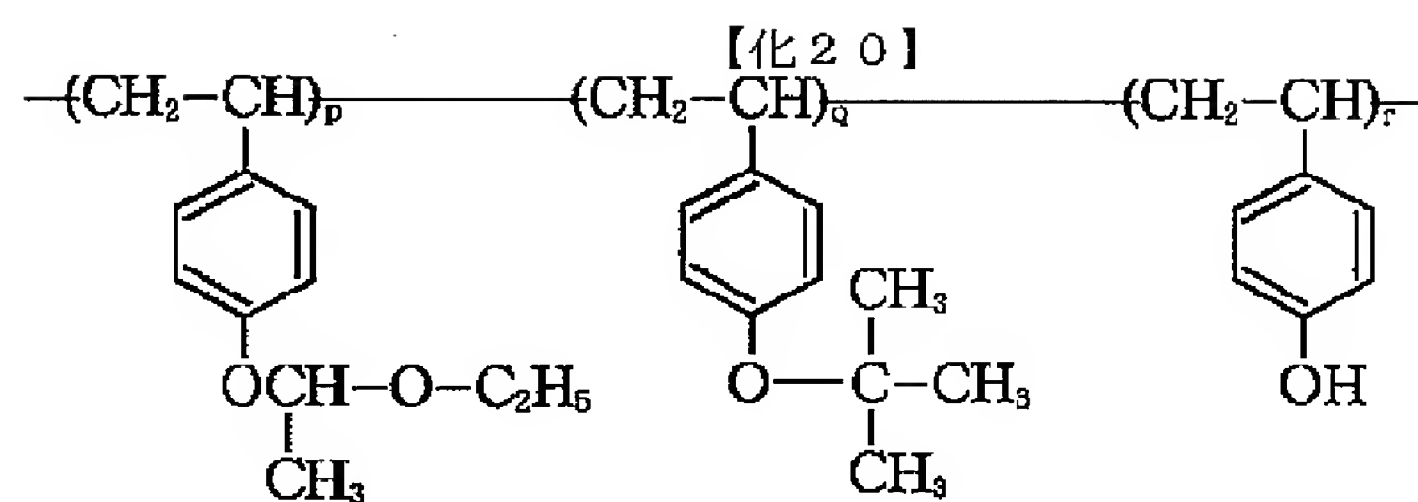
【0094】〔合成例6~13〕上記合成例4、5と同様な方法により下記示性式Poly 6~13で示されるポリマー (Poly 6~13) を得た。得られたポリマーの重量平均分子量、分子量分布はそれぞれ表1に示す通りであった。

31

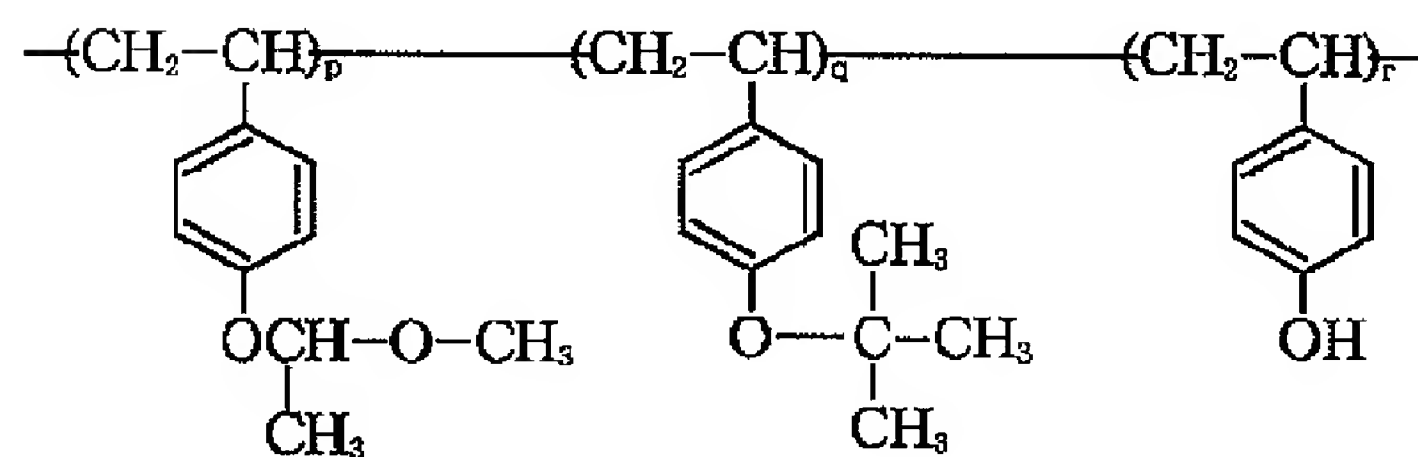
32

【0095】

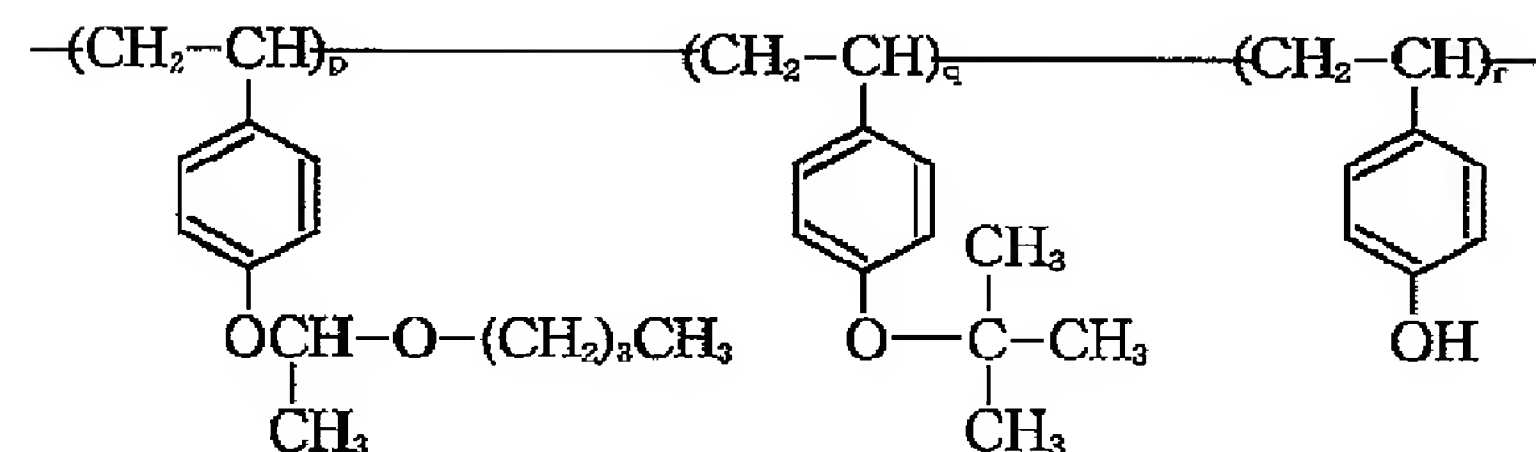
Poly1, 4



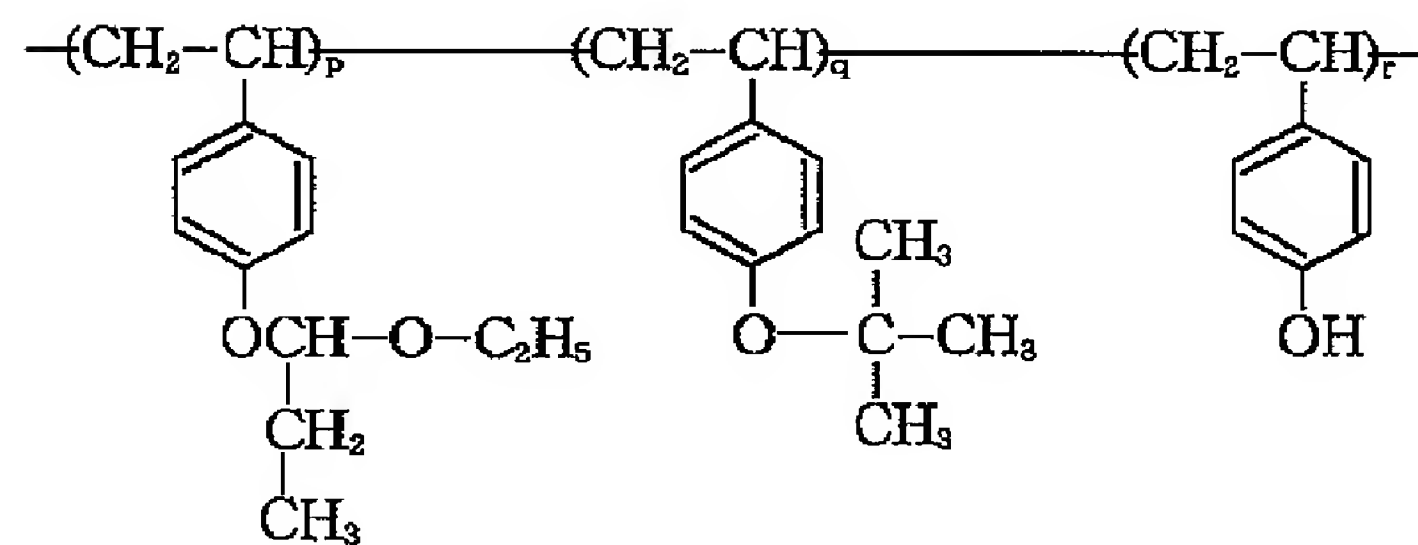
Poly2



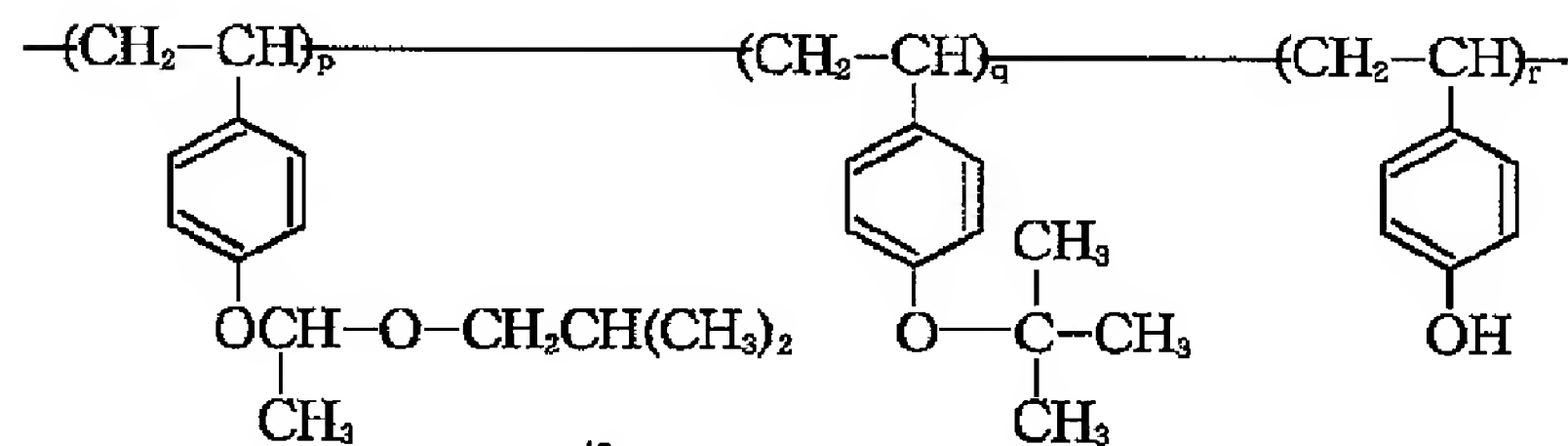
Poly3, 6



Poly5



Poly7



【0096】

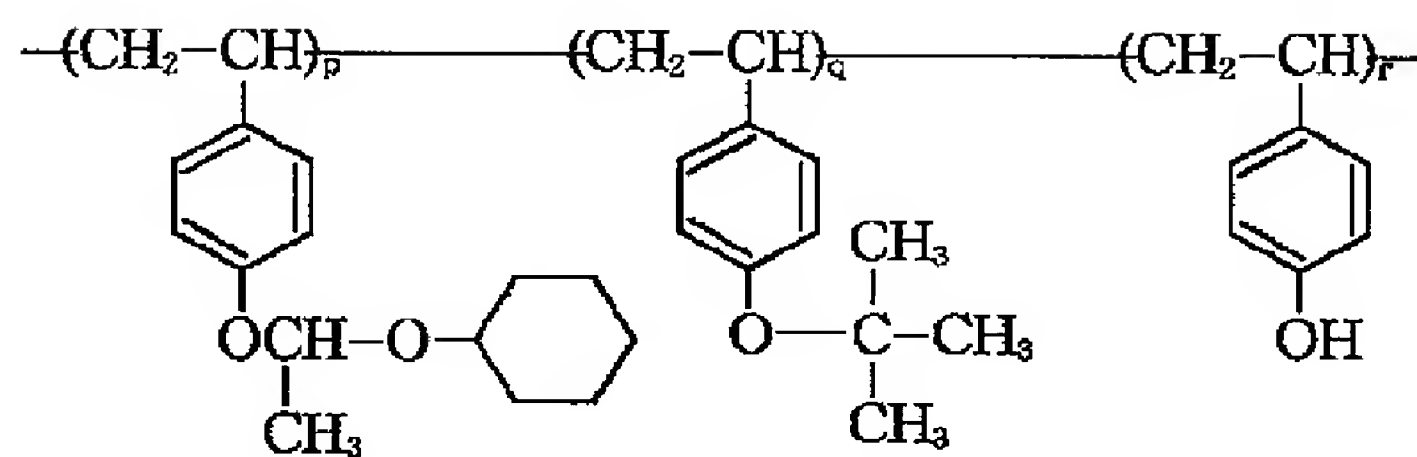
【化 2 1】

40

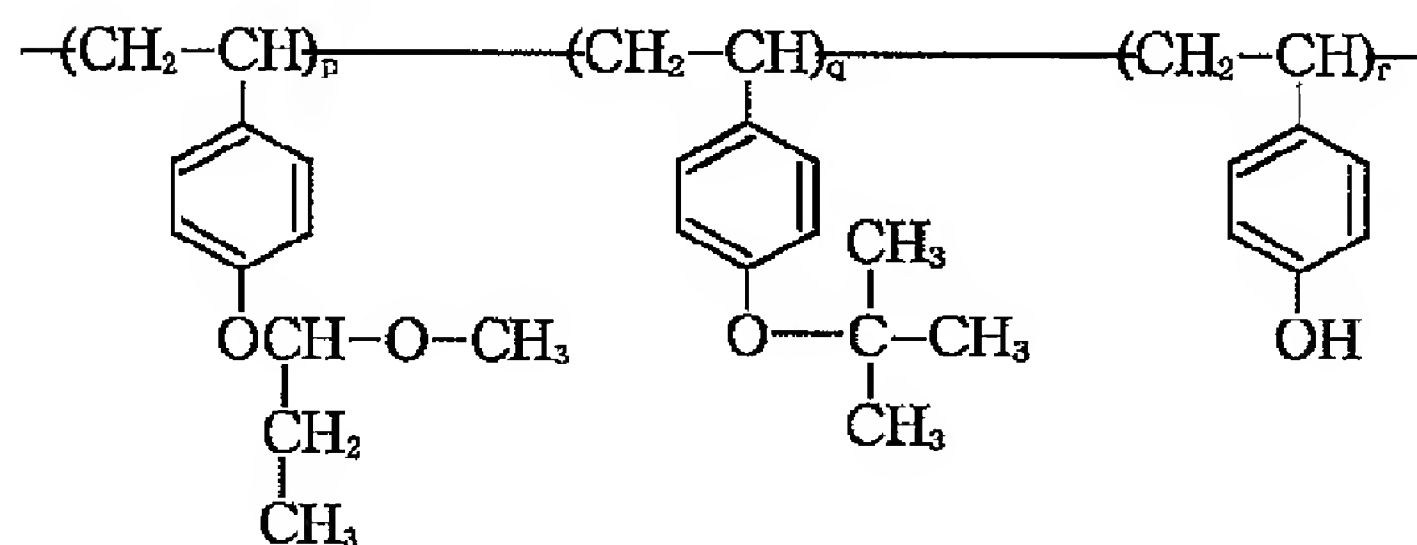
33

34

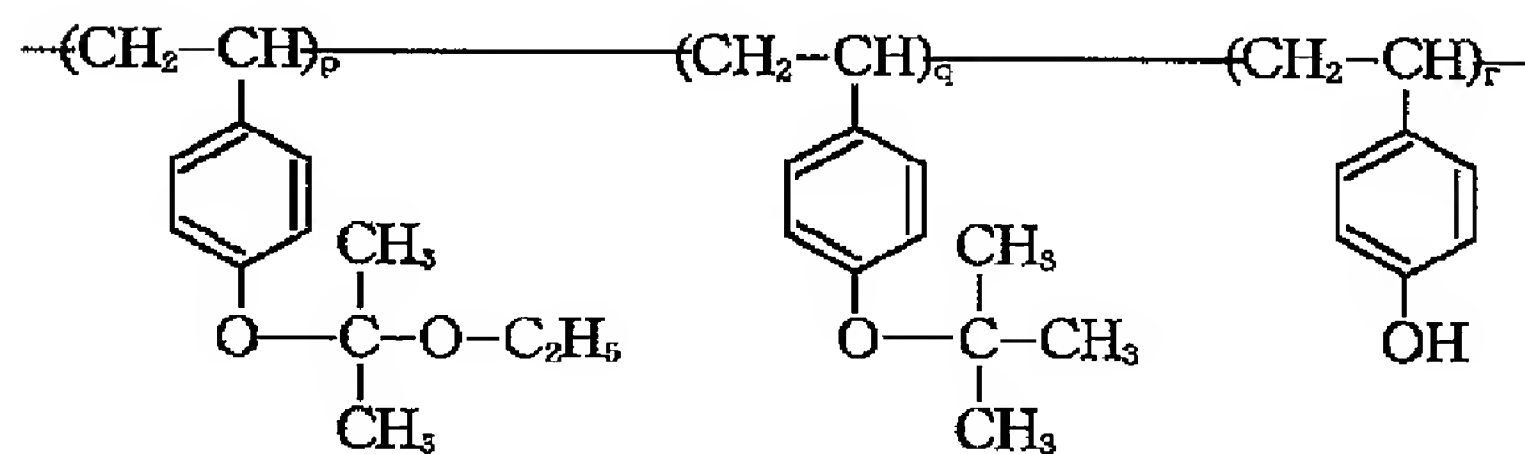
Poly8



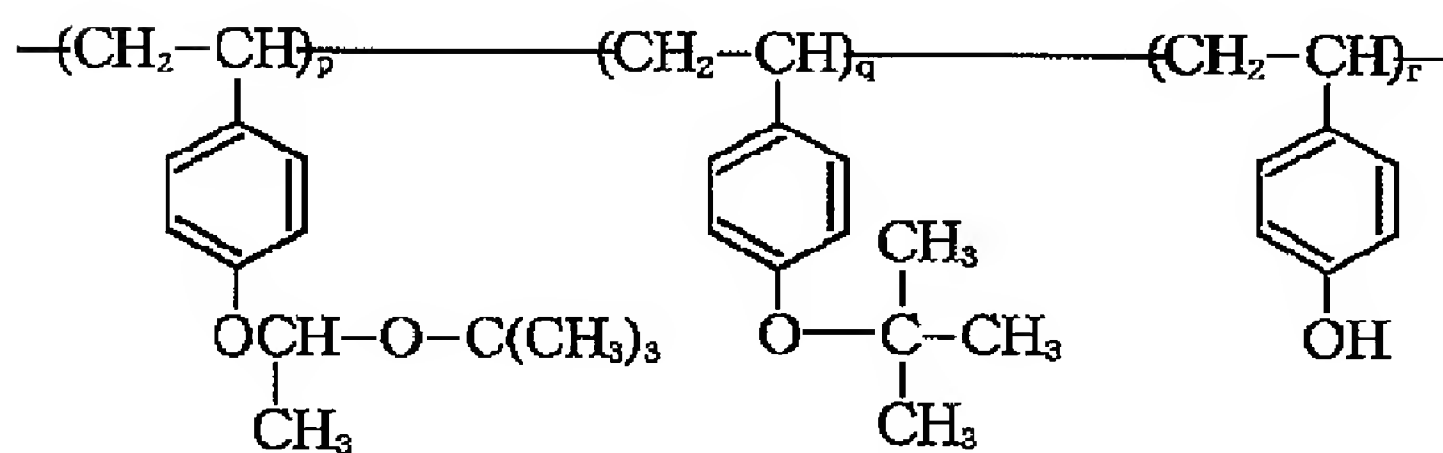
Poly9



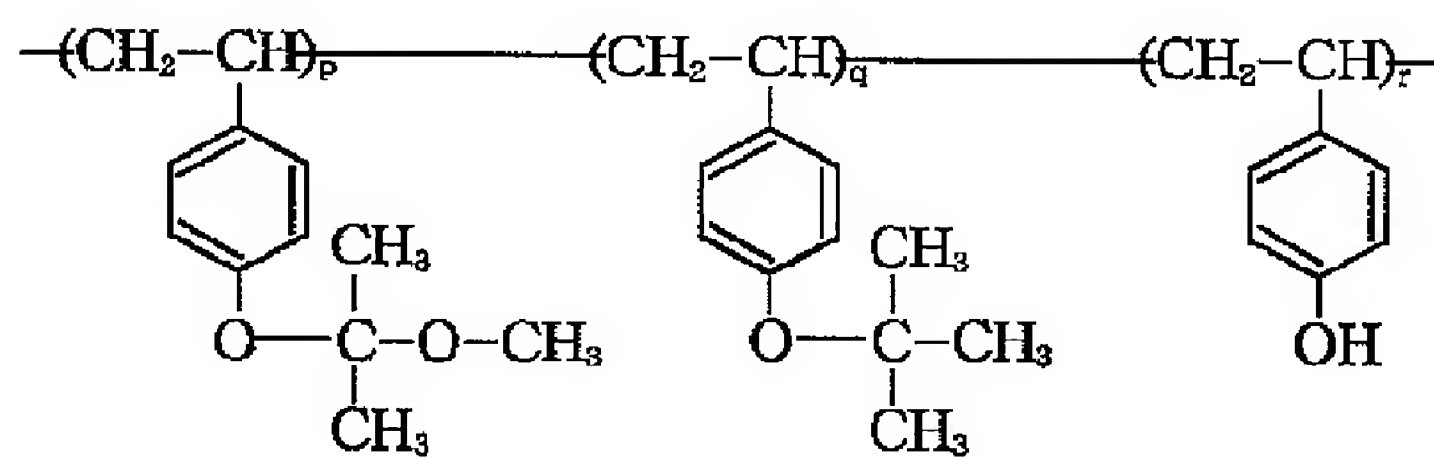
Poly10



Poly11



Poly12



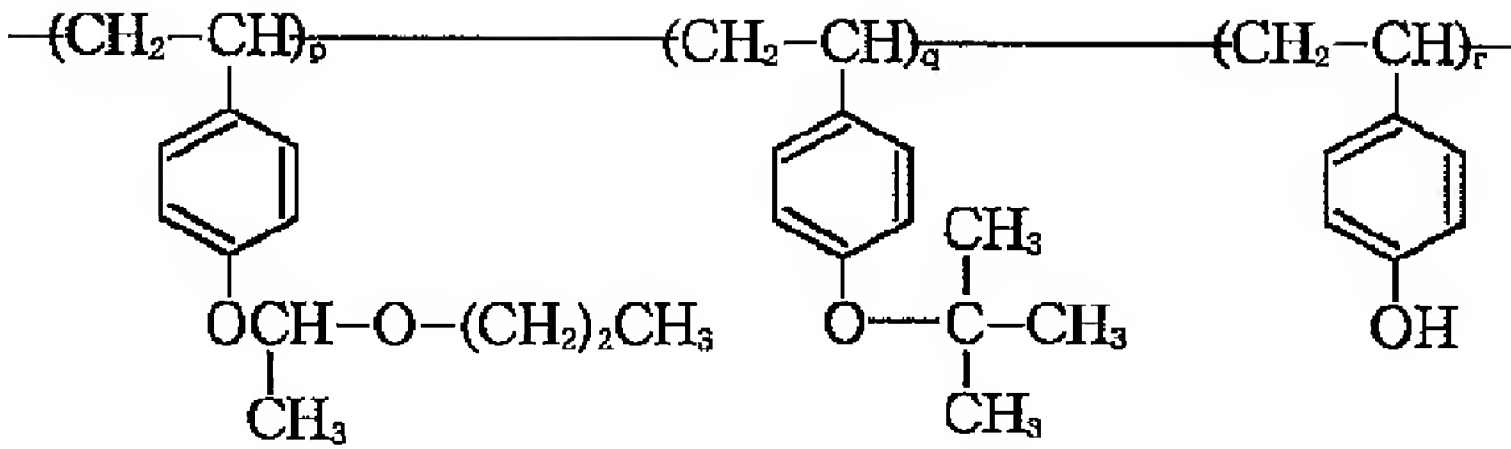
【0097】

40 【化22】

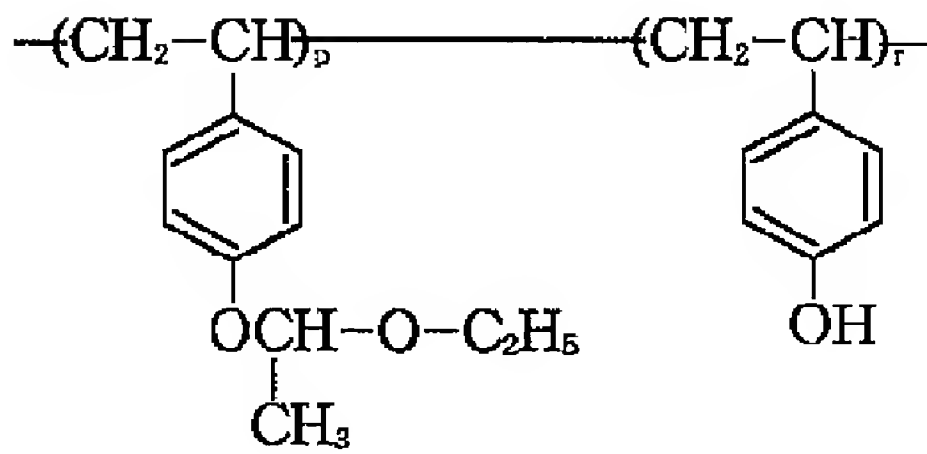
35

36

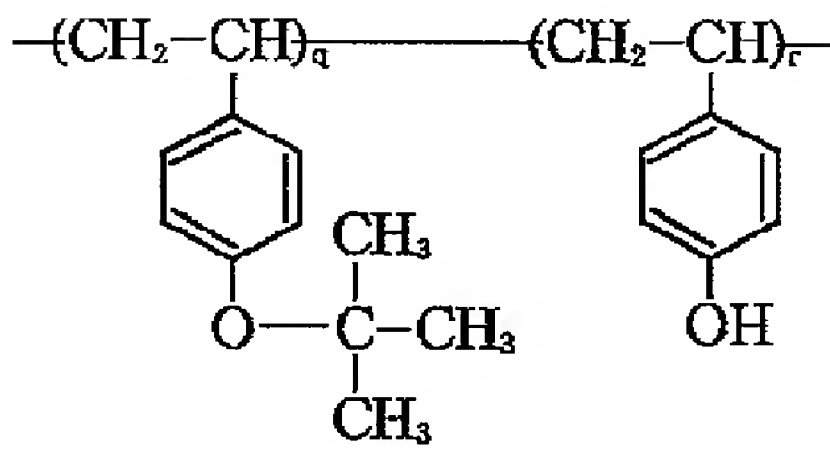
Poly13



Poly14



Poly15



【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

合成例	組 成 比			重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
	p	q	r		
1 Poly1	0.30	0.10	0.60	14500	2.30
2 Poly2	0.32	0.04	0.64	13000	2.30
3 Poly3	0.20	0.10	0.70	14500	2.20
4 Poly4	0.24	0.10	0.66	11000	1.08
5 Poly5	0.22	0.10	0.68	13000	1.08
6 Poly6	0.20	0.15	0.65	12500	1.10
7 Poly7	0.21	0.07	0.72	11000	1.08
8 Poly8	0.18	0.07	0.75	12500	1.10
9 Poly9	0.23	0.10	0.67	10000	1.10
10 Poly10	0.32	0.05	0.63	12100	1.09
11 Poly11	0.21	0.10	0.69	14000	1.08
12 Poly12	0.35	0.04	0.61	12100	1.10
13 Poly13	0.19	0.15	0.66	13500	1.08
14 Poly14	0.35	—	0.65	12200	1.10
15 Poly15	—	0.18	0.72	13000	1.08

【 0 0 9 9 】 【 実施例及び比較例 】 上記合成例で得られたポリマー 1 (Poly 1) からポリマー 1 3 (Poly 1 3) をベース樹脂として使用し、下記式 (PAG 8) で示される酸発生剤と、フェノー

ル性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を導入することにより得られた下記式 (DRR1) から (DRR4) 及び (DRR1') から (DRR8') で示される溶解制御剤及び別の溶解制御剤と、塩基性化合物とを表2～4に示す組成でジエチレングリコールジメチルエーテル (DGLM)、乳酸エチル (EL)/ブチルアセテート (BA)、プロピレングリコールモノメチルアセテート (PGMMA)、プロピレングリコールモノエチルアセテート (PGMEA) に溶解してレジスト材料を調合し、更に各材料を0.2 μ mのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0100】また、比較のため、表4に示すように上記示性式 (Poly14) 及び (Poly15) で示されるポリマーをベース樹脂として使用して上記と同様にレジスト液を調製した。

【0101】得られたレジスト液をシリコンウェハー上へスピンコーティングし、0.8 μ mの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウェハーをホットプレートを用いて100℃で120秒間ベークした。これをエキシマレーザーステッパー (ニコン社、NSR-2005E

X8A, NA=0.5) を用いて露光し、90℃で60秒ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2～4に示す。

評価方法：まず、感度 (Eth) を求めた。次に0.35 μ mのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量 (Eop) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

【0102】また、0.25 μ mラインアンドスペースの凹凸 (エッジラフネス) を走査型電子顕微鏡にて測定した。

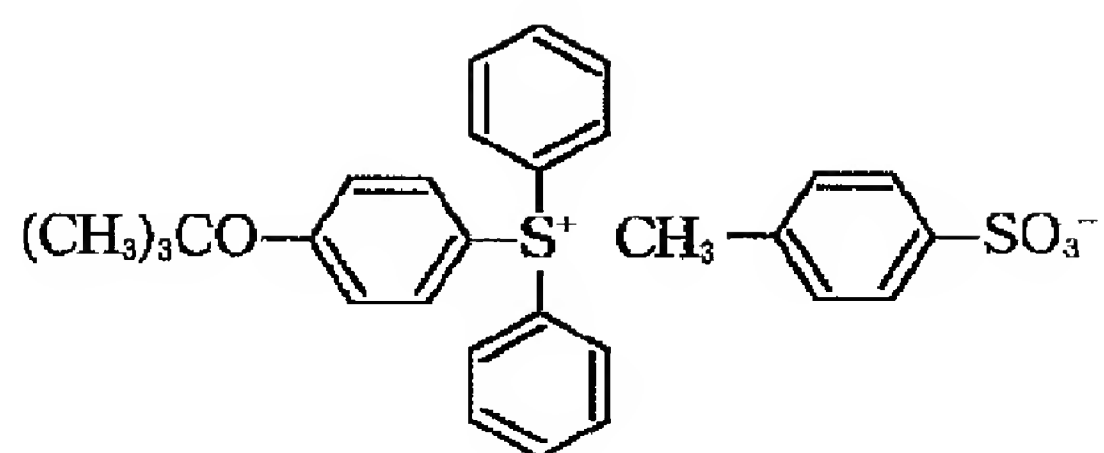
【0103】表2～4の結果より、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、良好な感度、高い解像力を有し、凹凸のない (エッジラフネスの小さい) パターンを得ることができることが確認された。

【0104】

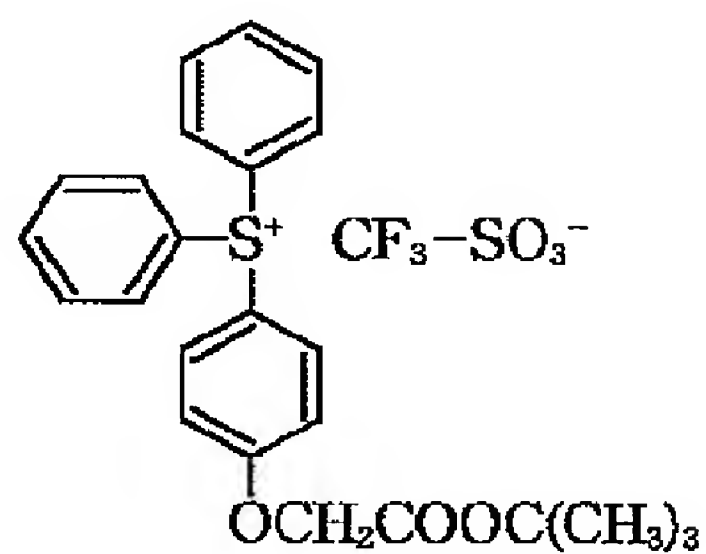
【化23】

39

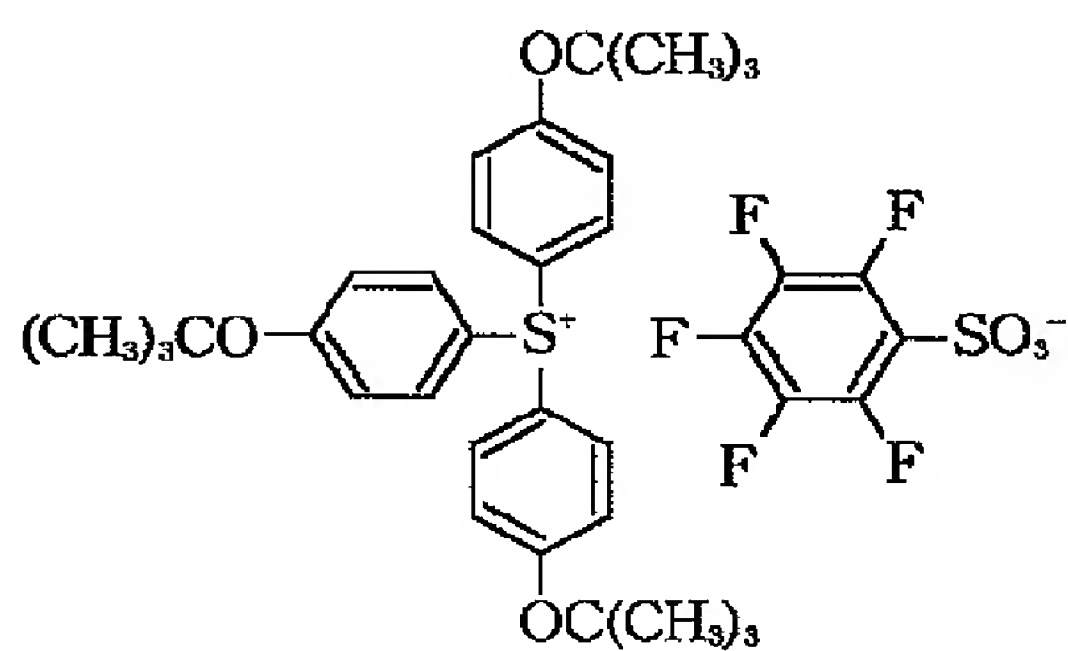
40



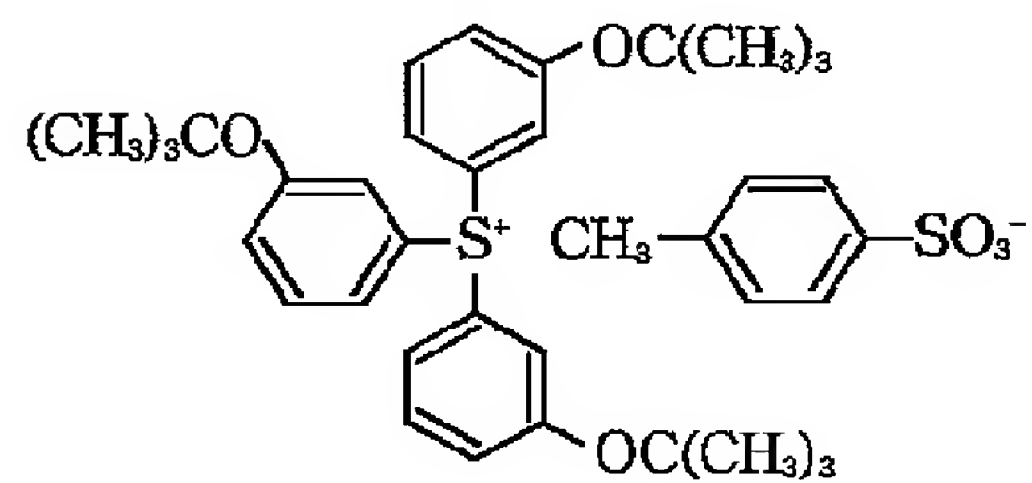
PAG1



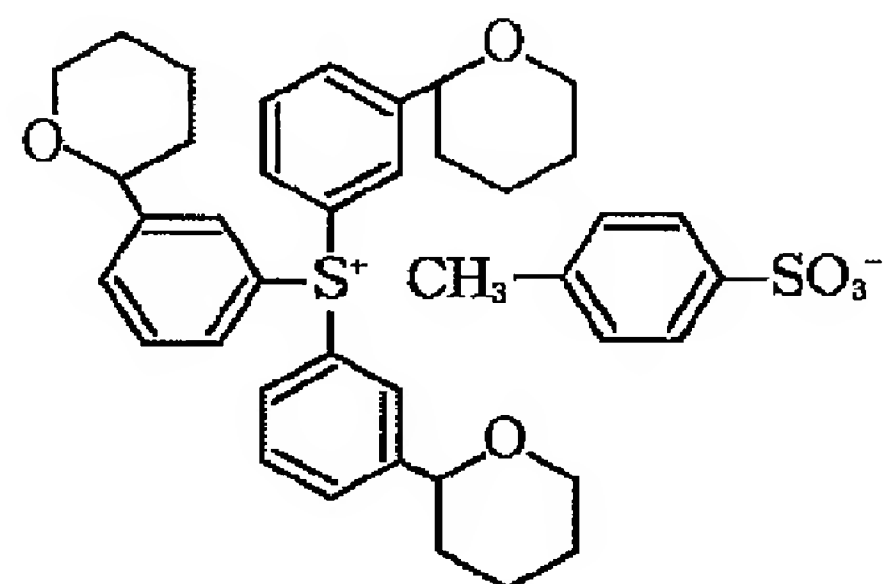
PAG2



PAG3



PAG4



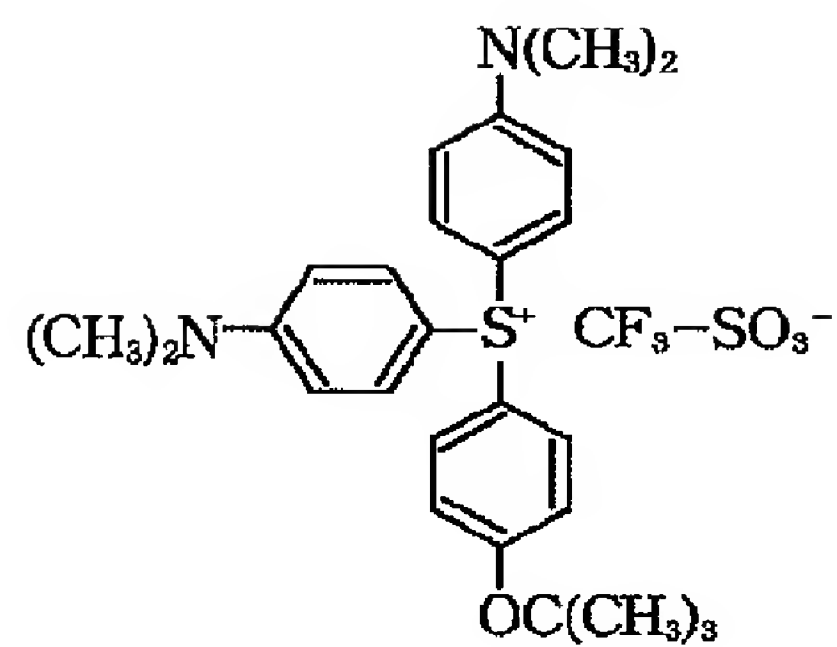
PAG5

【0105】

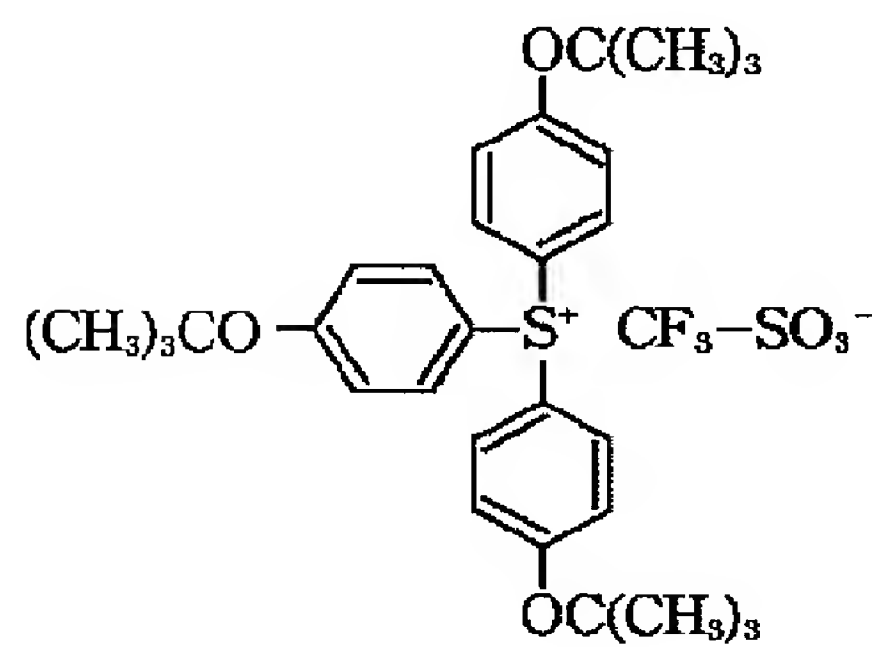
【化24】

41

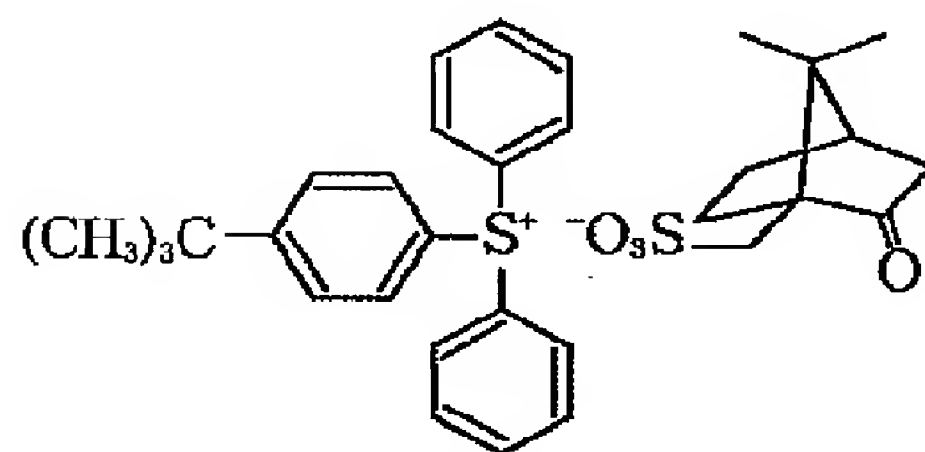
42



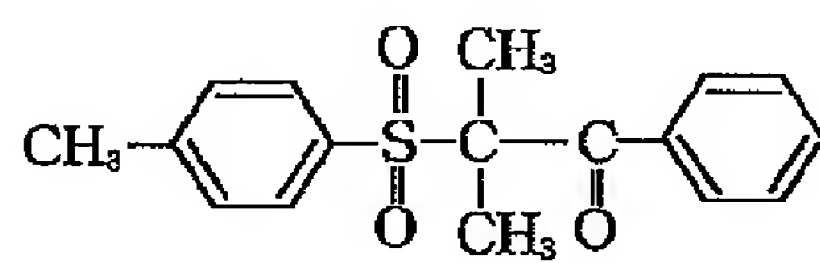
PAG6



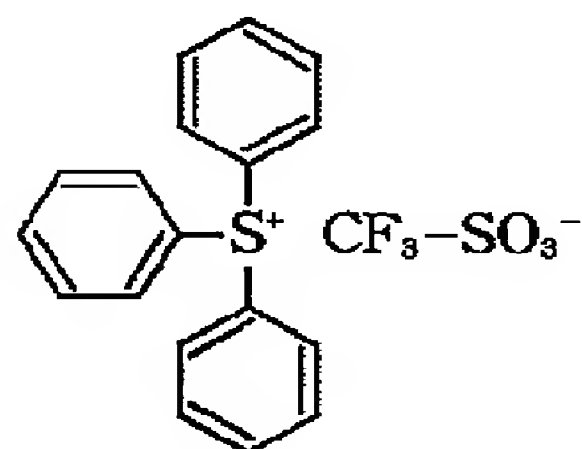
PAG7



PAG8



PAG9



PAG10

【 0 1 0 6 】

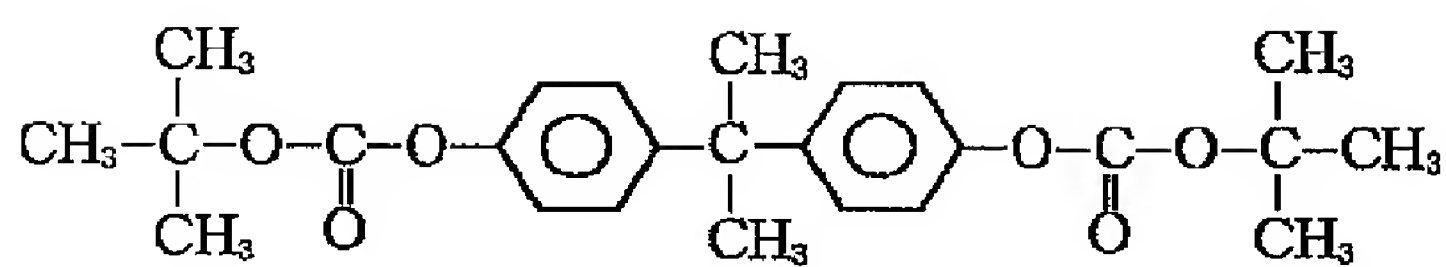
40 【化 2 5】

(23)

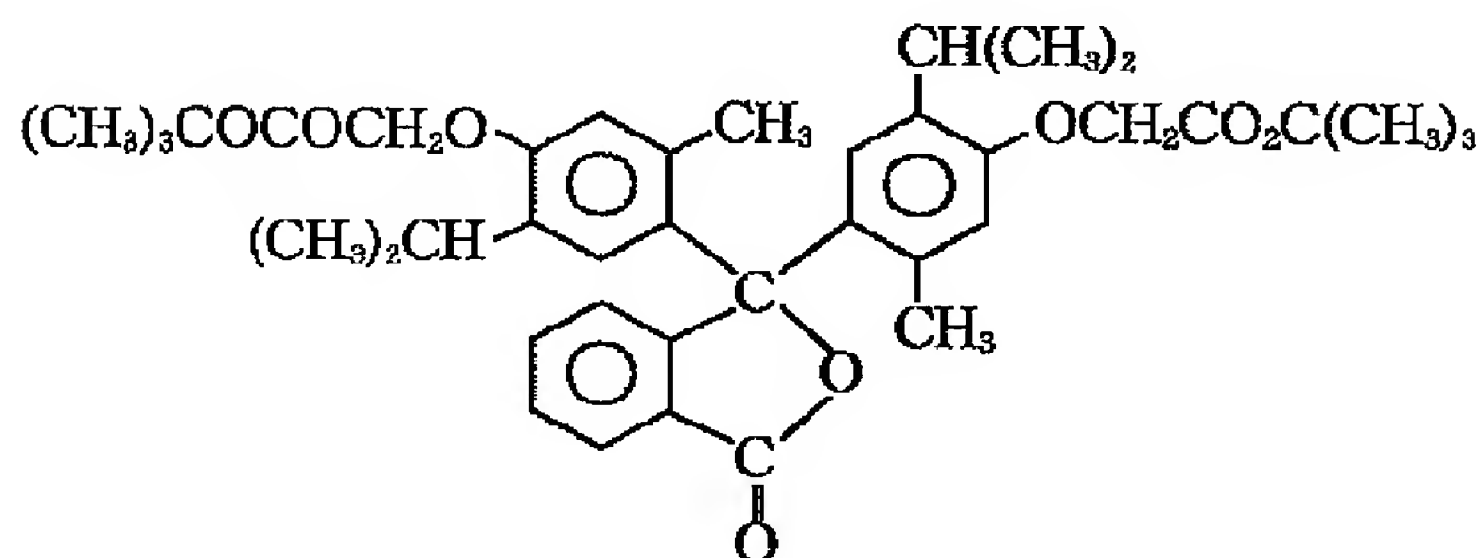
特開平 9 - 1 6 0 2 4 6

43

44



DRR1



DRR2

【 0 1 0 7 】

【 化 2 6 】

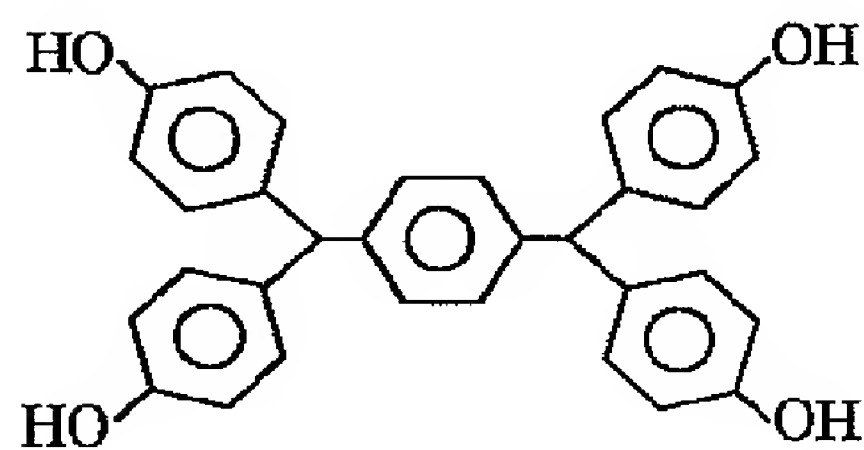
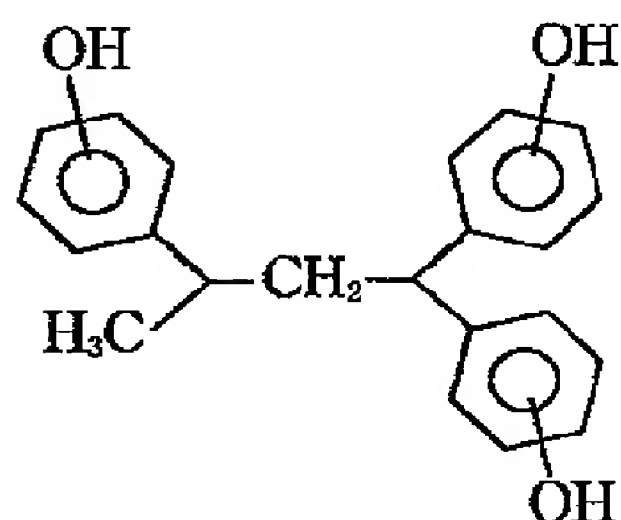
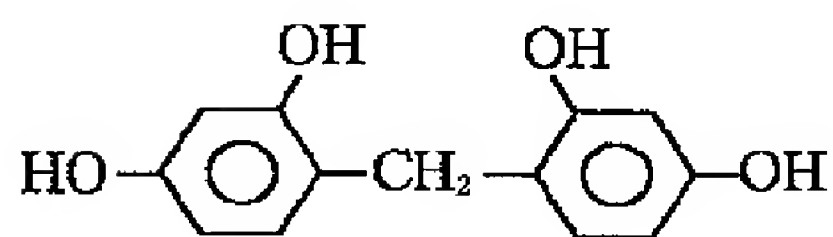
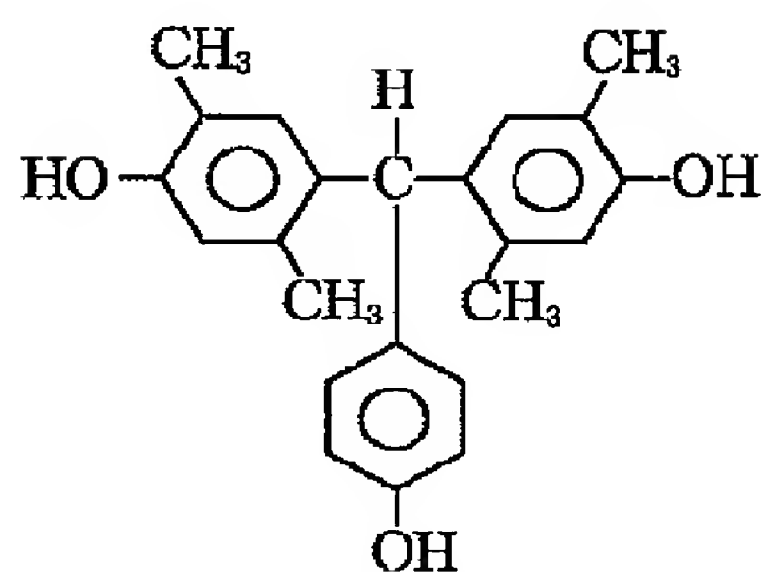
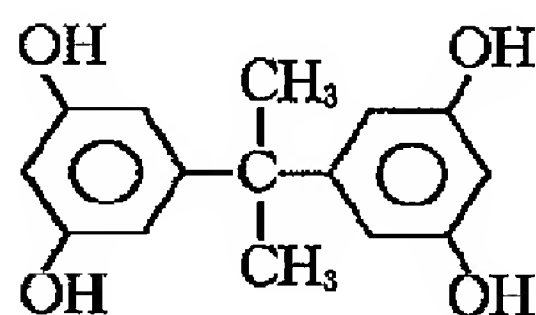
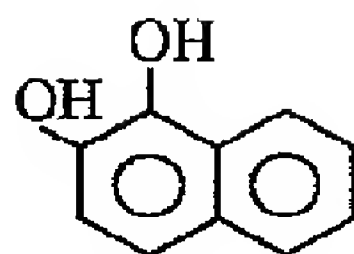
20

30

40

50

45



【0108】

46

DRR3

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

DRR4

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率75%

DRR5

酸不安定基：

tert-ブチル基

平均置換率33%

DRR6

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

DRR7

酸不安定基：

テトラヒドロピラニル基

平均置換率66%

DRR8

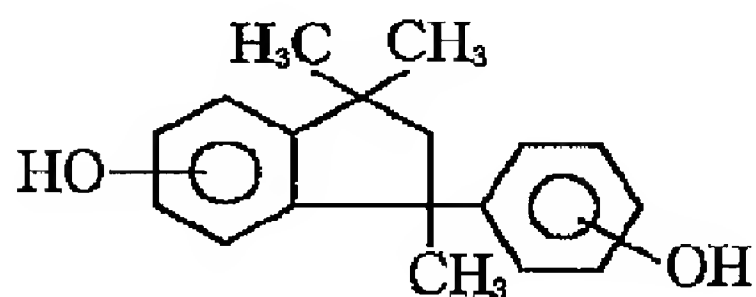
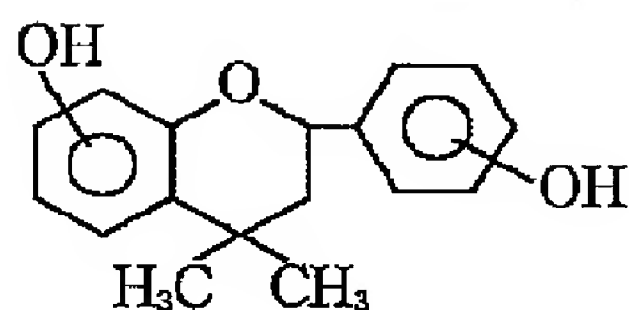
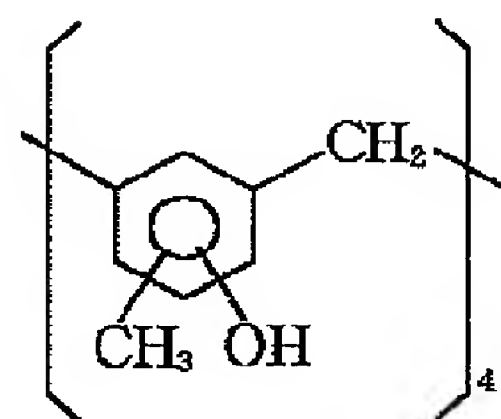
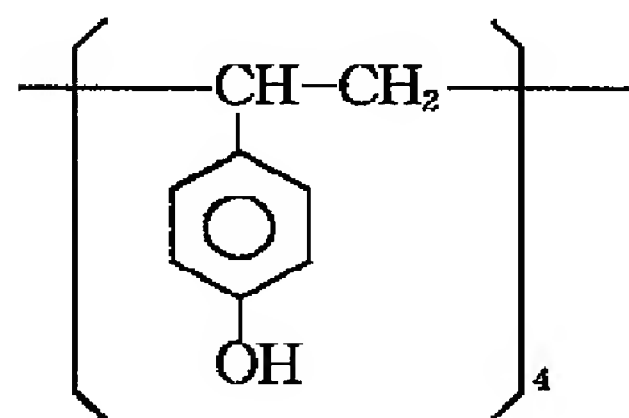
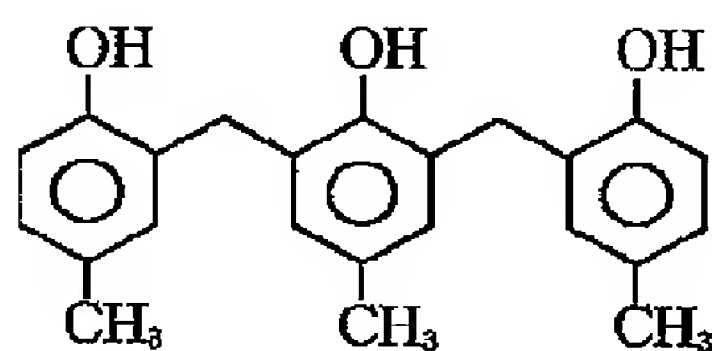
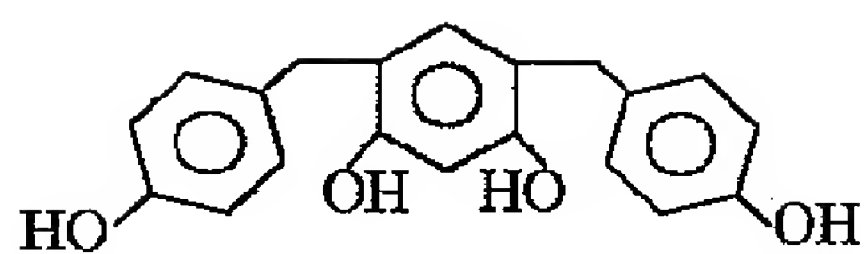
酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

【化27】

47



【0109】

48

DRR9

酸不安定基：
エトキシエチル基
平均置換率50%

DRR10

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率33%

DRR11

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%

DRR12

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%

DRR13

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%

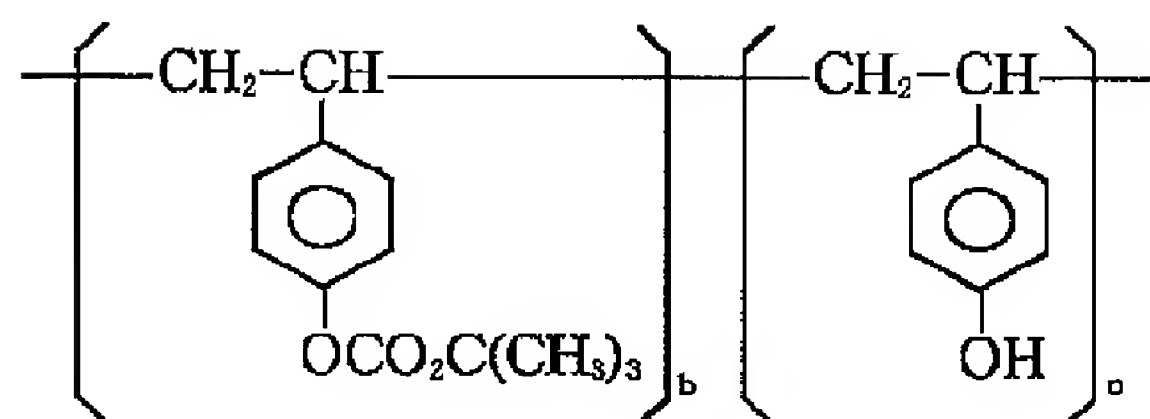
DRR14

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%

【化28】

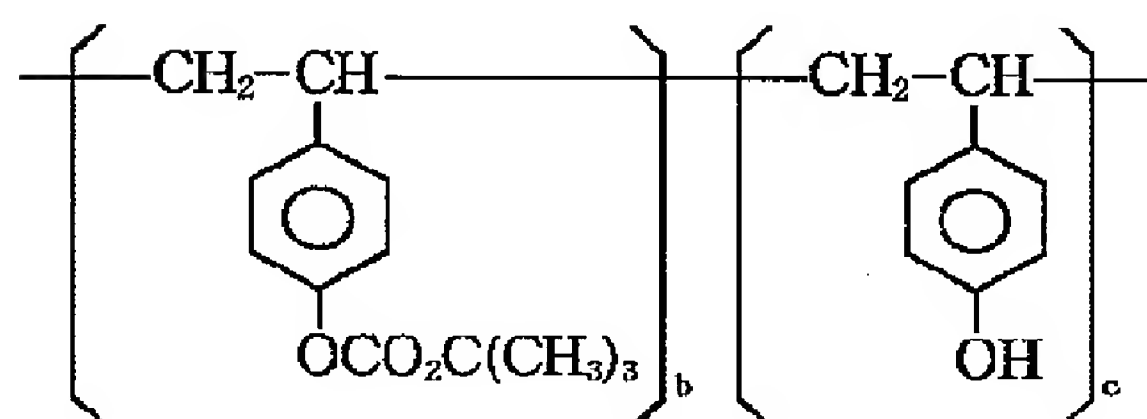
49

50



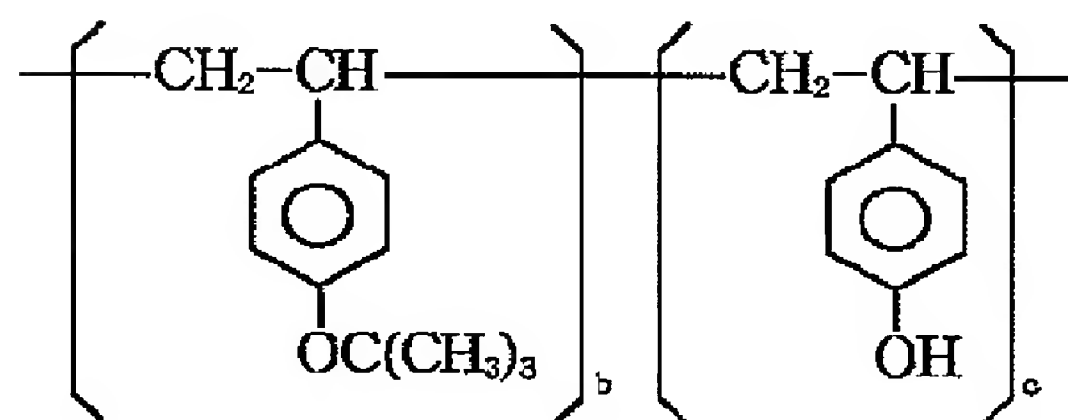
DRR1'

$b/(b+c)=0.2$
重量平均分子量 2,500



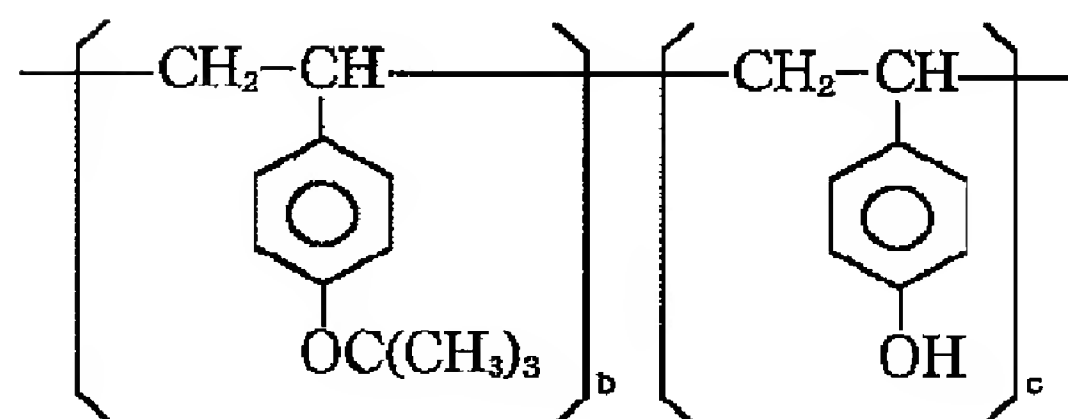
DRR2'

$b/(b+c)=0.05$
重量平均分子量 3,000



DRR3'

$b/(b+c)=0.02$
重量平均分子量 2,500



DRR4'

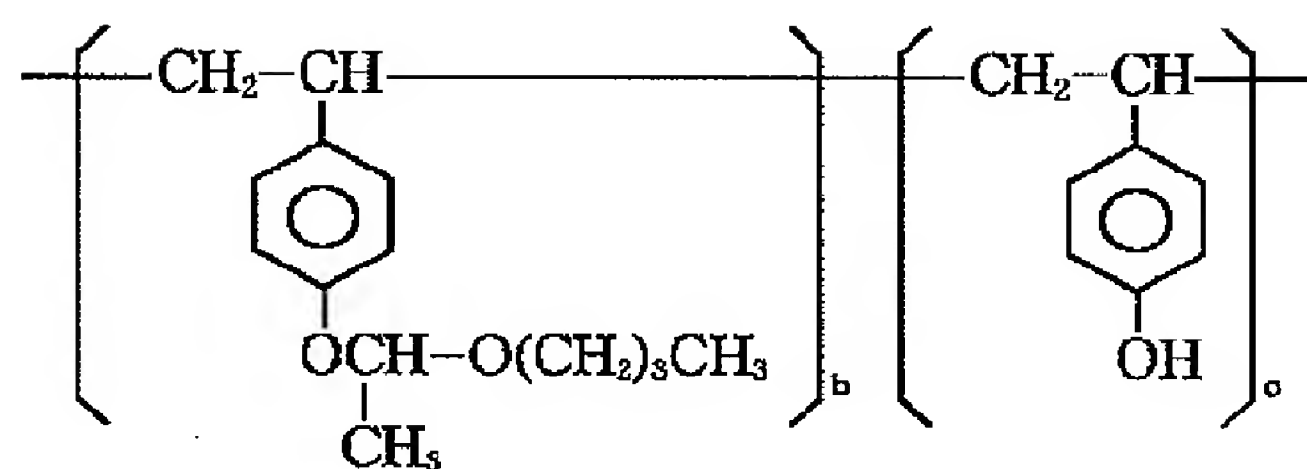
$b/(b+c)=0.05$
重量平均分子量 3,000

【0 1 1 0】

【化 2 9】

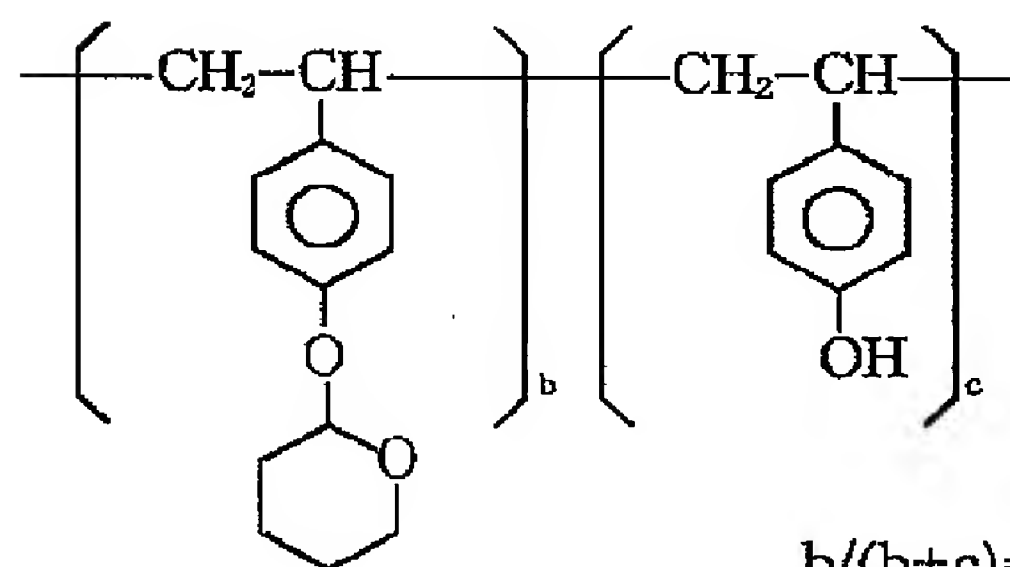
51

52



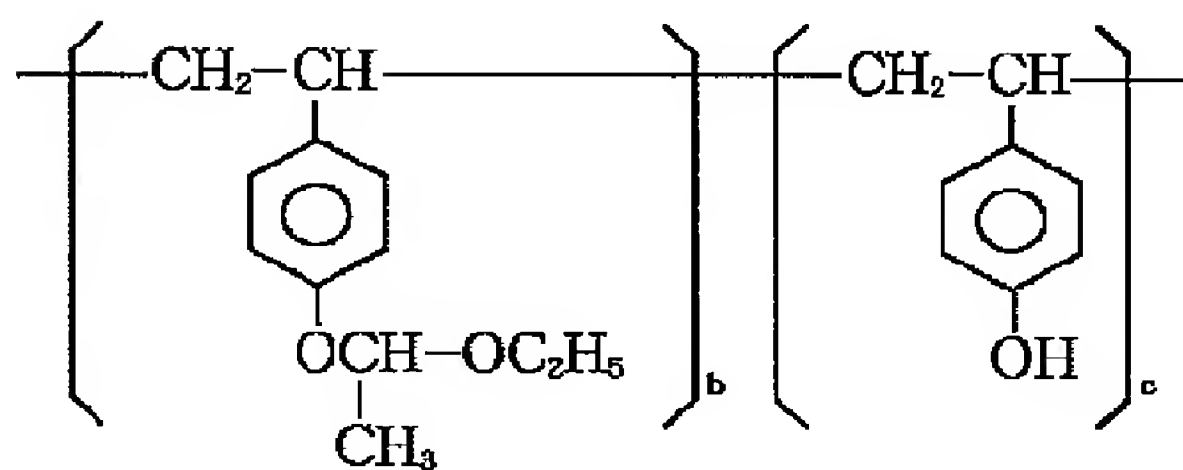
DRR5'

$b/(b+c)=0.3$
重量平均分子量 8,000



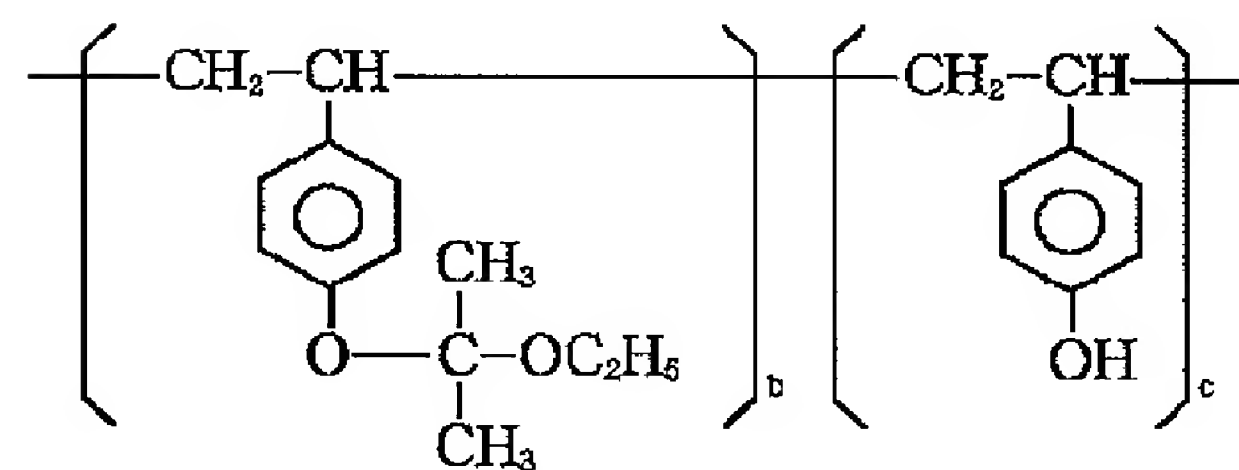
DRR6'

$b/(b+c)=0.08$
重量平均分子量 8,000



DRR7'

$b/(b+c)=0.09$
重量平均分子量 1,500



DRR8'

$b/(b+c)=0.4$
重量平均分子量 2,000

【0111】

【表2】

実施例	レジスト材料 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					感 度 : Eop (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラ フネス (nm)	
	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒				
1	Poly1 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	—	PGMEA (300)	15	0.24	9
2	Poly2 (80)	PAG2 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (4)	—	PGMEA (300)	20	0.24	6
3	Poly3 (80)	PAG7 (4)	DRR3 (16)	—	—	PGMEA (300)	25	0.24	9
4	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR4 (16)	—	—	PGMEA (300)	10	0.22	9
5	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR5 (16)	—	—	PGMEA (300)	8	0.22	9
6	Poly6 (80)	PAG7 (4)	DRR6 (16)	—	—	DGLM (300)	9	0.22	9
7	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR7 (16)	DRR1' (4)	—	EL/BA (300)	13	0.22	6
8	Poly8 (80)	PAG2 (4)	DRR8 (16)	DRR2' (4)	—	PGMEA (300)	15	0.22	7
9	Poly9 (80)	PAG7 (4)	DRR9 (16)	DRR3' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22	6
10	Poly10 (80)	PAG1 (4)	DRR10 (16)	DRR4' (4)	—	DGLM (300)	10	0.22	6
11	Poly11 (80)	PAG3 (4)	DRR11 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	14	0.22	6
12	Poly12 (80)	PAG1 (4)	DRR12 (16)	DRR6' (4)	—	DGLM (300)	14	0.22	7
13	Poly13 (80)	PAG1 (4)	DRR13 (16)	DRR7' (4)	—	DGLM (300)	10	0.22	6
14	Poly4 (80)	PAG2 (4)	DRR14 (16)	DRR8' (4)	—	DGLM (300)	15	0.22	6
15	Poly4 (80)	PAG4 (4)	DRR1 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22	7
16	Poly4 (80)	PAG5 (4)	DRR1 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	23	0.22	7
17	Poly4 (80)	PAG6 (0.5) PAG1 (3.5)	DRR1 (16)	DRR1' (4)	—	DGLM (300)	21	0.22	7
18	Poly5 (80)	PAG7 (4)	DRR2 (16)	DRR2' (4)	—	DGLM (300)	22	0.22	6
19	Poly5 (80)	PAG8 (4)	DRR2 (8) DRR8 (8)	DRR3' (4)	—	PGMMA (300)	15	0.22	6
20	Poly5 (80)	PAG2 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (2) DRR5' (2)	—	PGMMA (300)	13	0.22	6

【0112】

【表3】

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感 度 (Eop (mJ/cm ²))	解像度 (μm)	エッジラ フネス (nm)	
	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤	塩基性 化合物	溶 媒				
21	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR1 (16)	DRR5' (4)	エチレン ジアミン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.22	5
22	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	DRR7' (4)	ジメチル エチレン ジアミン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.24	4
23	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR1 (16)	—	トリエチル アミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	5
24	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	メチルエチル プロピル アミン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	5
25	Poly7 (80)	PAG1 (3.5)	DRR1 (16)	—	アニリン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
26	Poly5 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	ピペリジン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
27	Poly5 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	N-メチル ピコリドン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
28	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16) DRR14 (4)	—	プリン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	5
29	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	アラニン (0.2)	PGMEA (300)	14	0.22	5
30	Poly4 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	—	ポリジンスル ホン酸 (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	5
31	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16)	—	2-ヒドロ キシピリジ ン (0.2)	PGMEA (300)	13	0.22	5
32	Poly7 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (2) DRR5' (2)	2-アミノ -p-クレ ゾール (0.2)	PGMEA (300)	18	0.22	5
33	Poly4 (80)	PAG3 (4)	DRR2 (16)	DRR1' (4)	トリエタノ ールアミン (0.2)	PGMEA (300)	28	0.22	5
34	Poly4 (80)	PAG1 (3.5) PAG6 (0.5)	DRR2 (8) DRR5 (8)	DRR1' (4)	N,N-ジメ チルアセト アミド (0.2)	PGMEA (300)	24	0.22	6

【0113】

【表 4】

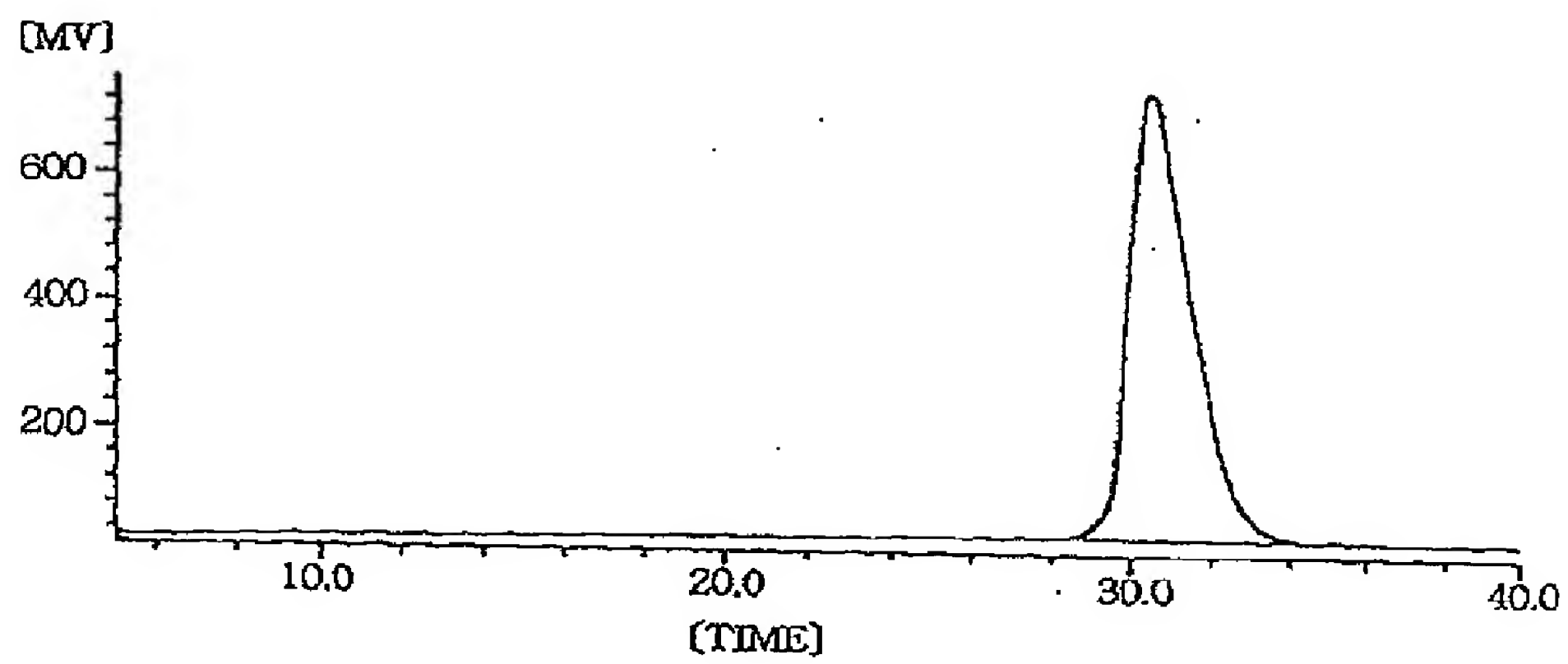
比較例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感 度 :Eop (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラ フネス (nm)	
	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶 解 制 御 剤		塩基性 化合物				溶 媒
1	Poly14 (80)	PAG9 (4)	—	—	—	PGMEA (300)	25	0.26	15
2	Poly15 (80)	PAG10 (4)	—	—	ヘキシル アミン (0.2)	PGMMA (300)	30	0.35	20
3	Poly15 (80)	PAG10 (4)	—	—	アミノチ アゾール (0.2)	PGMMA (300)	32	0.30	20

【図面の簡単な説明】

曲線を示すグラフである。

【図 1】 合成例 4 で得られた高分子化合物の G P C 溶出

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 名倉 茂広
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内